CHARAKTERISTIK VON PSEUDO-SÄUREN DURCH IHR VERHALTEN GEGEN AMMONIAK.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

K. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 6. JULI 1901

VON

FRITZ EDM. DOLLFUS

AUS

CHEMNITZ.

ACAD. LAND.RAT. CARL.

WÜRZBURG.
Franz Scheiner, kgl. bayer. Hoflieferant.
1901.

MEINEN LIEBEN ELTERN IN DANKBARKEIT
GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549807_0237

Pseudo-Säuren sind nach A. Hantzsch indifferente, also an sich nicht saure Wasserstoff-Verbindungen, die nicht direkt Salze von gleicher Konstitution bilden, sondern erst unter intramolekularer Umlagerung in Salze übergehen; diese Salze besitzen also eine von der ursprünglichen Wasserstoffverbindung verschiedene Konstitution.

Die Charakteristika von Pseudo-Säuren sind von A. Hantzsch in seiner Arbeit „Zur Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen“ [1]) entwickelt und begründet worden. Von den daselbst angegebenen Erkennungsmethoden von Pseudo-Säuren beruht die bisher wichtigste auf elektrochemischen Beziehungen zwischen der betreffenden Säure und den aus ihr gebildeten Alkalisalzen.

Zwischen der Stärke einer echten Säure und der Hydrolyse ihrer Salze bestehen die bekannten Beziehungen: Je stärker die Säure, um so geringer die Hydrolyse ihrer Alkalisalze; je schwächer die Säure, um so stärker die Salzhydrolyse. Sehr schwache, echte Säuren mit einer sehr kleinen Affinitätskonstante, die gerade noch schwach sauer reagieren, wie Borsäure, Blausäure und Phenole geben daher Natriumsalze, die qualitativ infolge ihrer stark alkalischen Reaktion, quantitativ zufolge der bekannten Methode zur Bestimmung der Hydrolyse notorisch

[1]) Berl. Ber. 32/575.

in wässriger Lösung teilweise in freie (undissociierte) Säure und freies (dissociiertes) Alkali gespalten sind. Es giebt nun aber Wasserstoffverbindungen, die kaum oder gar nicht sauer reagieren und eine sehr geringe, oder gar nicht mehr bestimmbare Affinitätskonstante besitzen und von denen sich doch Alkalisalze ableiten, die nicht oder sehr wenig hydrolysiert sind. Dieser Widerspruch ist — wie auch an Beispielen (Phenylnitromethan) gezeigt wurde — nur durch die Annahme zu lösen, dass derartige Wasserstoffverbindungen Pseudo-Säuren sind, d. h. dass sie sich bei der Salzbildung isomerisieren, also in Salze übergehen, die sich von stärkeren, echten Säuren ableiten. Letztere lassen sich auch bisweilen als solche nachweisen (Phenylisonitromethan), verwandeln sich aber in freiem Zustande meist so rasch in die Pseudosäuren zurück, dass sie sich in der Regel der Beobachtung entziehen.

Mit Hilfe dieses Prinzipes ist es mir gelungen, eine bereits längst bekannte Körperklasse als Pseudo-Säuren nachzuweisen, nämlich die *Bromamide*: $R—C\begin{matrix}/\!\!/O \\ \backslash NH \cdot Br.\end{matrix}$

Dieselben sind so schwache Säuren, dass sich ihre Affinitätskonstante nicht mehr bestimmen lässt; sie wandeln sich aber bei der Einwirkung von Alkalien in kaum hydrolysierte Salze um, die sich von einer stärkeren echten Säure den „*Isobromamiden*“ von der Formel $R—C\begin{matrix}/OMe \\ \backslash\!\!\backslash N \cdot Br\end{matrix}$ ableiten.

Das eigentliche Thema dieser Arbeit behandelt eine rein chemische Methode zur Charakteristik von Pseudo-Säuren, die sogenannte „*Ammoniakreaktion*“. Dieselbe beruht auf folgenden Thatsachen:

Alle und zwar auch äusserst schwache Säuren mit einer kaum mehr bestimmbaren Affinitätskonstante er-

zeugen durch trockenes Ammoniak in wasserfreien, nicht ionisierend wirkenden Lösungsmitteln direkt Ammonsalze; also nicht nur Blausäure, Methylnitramin u. s. w., sondern auch Phenole und sogar manche Oxime. Ebenso verhalten sich natürlich die viel stärker sauren Isonitrokörper, z. B. Phenylisonitromethan. Die Salzbildung erfolgt bei allen echten, ohne Umlagerung salzbildenden Säuren, direkt als Addition:

$$X \cdot OH + NN_3 = X \cdot ONH_4.$$

Wenn nun umgekehrt echte Nitrokörper, wie Phenylnitromethan $C_6H_5CH_2NO_2$ gegen trockenes Ammoniak, intakt bleiben, so liegt dies nicht an der Unbeständigkeit des Ammonsalzes, da dieses indirekt leicht zu erhalten ist, sondern daran, dass die Salzbildung nicht direkt unter Addition, sondern nur indirekt unter gleichzeitiger Atomverschiebung möglich ist. Diese Umlagerung erfolgt aber nur durch Basen in wässriger Lösung. Es fehlen also bei Anwendung von trockenem Ammoniak die Hydroxylionen, welche die „Pseudo-Säure" in das Ammonsalz der echten Säure umwandeln. Man kann deshalb schliessen:

Wenn eine Wasserstoffverbindung mit Ammoniak nicht direkt additiv ein Salz bildet, wohl aber indirekt, d. i. unter Mitwirkung von Wasser, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudo-Säure. [1])

Die Ammoniakreaktion hat bisher nur eine untergeordnete Anwendung gefunden, es wird aber gezeigt werden, dass man in derselben vielfach ein ebenso scharfes als einfaches Mittel hat, um eine Wasserstoffverbindung als Pseudo-Säure zu erkennen, — ein Mittel, welches sogar in manchen Fällen die Entscheidung zulässt, wo die elektrochemischen Methoden versagen — und zwar deshalb, weil die Ammoniakreaktion gerade

[1]) Berl. Ber. 32/587.

Ausschluss dissociierend wirkender Lösungsmittel verlangt, während die elektrochemische Methode natürlich wässrige Lösungen voraussetzt. So wird sogar gezeigt werden, dass gewisse Stoffe, obgleich sie in wässriger Lösung teilweise als echte Säuren dissociiert sind, doch in undissociiertem Zustande Pseudo-Säuren sind, was durch die elektrische Methode natürlich unmöglich nachzuweisen wäre. Derartige Stoffe sind also Wasserstoffverbindungen mit mehr oder minder starker Tendenz zur „Ionisations-Isomerie", sie sind Pseudo-Säuren, die schon während des Lösungsvorganges partiell zu den Ionen der echten Säure isomerisiert werden.

Praktisch gestaltet sich die Ammoniakreaktion als Diagnose von Pseudo-Säuren meist sehr einfach: nämlich dann, wenn — im einfachsten und auch häufigsten Fall — folgenden Bedingungen genügt wird:

1. Wenn die betreffenden Wasserstoffverbindungen in dissociierenden Lösungsmitteln Ammonsalze bilden.

2. Wenn diese Ammonsalze in nicht dissociierenden Lösungsmitteln unlöslich sind.

3. Wenn die betreffenden Wasserstoffverbindungen in nicht dissociierenden Lösungsmitteln mit trockenem Ammoniak nicht als Ammonsalze gefällt werden.

Treffen diese drei Bedingungen zu, so ist die fragliche Wasserstoffverbindung sicher eine Pseudo-Säure.

Zur Illustration diene ein bekanntes Beispiel:

Phenylnitromethan bildet mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak ein Ammonsalz; dasselbe ist in Benzol unlöslich; trotzdem wird Phenylnitromethan durch Ammoniak in Benzollösung nicht als Ammonsalz gefällt — folglich ist Phenylnitromethan eine Pseudo-Säure. Das Ammonsalz leitet sich vom Phenylisonitromethan ab; in der That wird der Isonitrokörper als echte Säure aus Benzollösung durch Ammoniak als Ammonsalz gefällt.

In den meisten Fällen ist der Versuch aber noch einfacher auszuführen: Verschiedene der untersuchten Substanzen werden nicht aus Benzol- oder Chloroform-Lösung, wohl aber aus Äther-Lösung durch Ammoniak als Ammonsalze gefällt, obwohl die Ammonsalze nicht nur in Äther, sondern auch in Benzol oder Chloroform unlöslich sind. Dieses eigentümliche Verhalten ist nur so zu erklären: Die betreffende Wasserstoffverbindung ist eine Pseudo-Säure; sie bildet als solche kein Ammonsalz und bleibt deshalb in Benzollösung intakt, weil Benzol nur eine minimale dissociierende Kraft besitzt, die zur Umlagerung nicht genügt. Dagegen besitzt Äther teils als Verbindung vom Wassertypus, teils vielleicht auch wegen seines kaum völlig zu beseitigenden Wassergehaltes eine erhebliche dissociierende und daher häufig umlagernde Wirkung. In derartigen Fällen ist also einfach zu schliessen:

Wenn eine Wasserstoffverbindung nicht aus Benzol- wohl aber aus Äther-Lösung durch Ammoniak als Ammonsalz gefällt wird, so ist dieselbe eine Pseudo-Säure — wobei natürlich Unlöslichkeit des Ammonsalzes in Benzol und Chloroform vorausgesetzt wird. Nach dieser Reaktion sind als Pseudo-Säuren erkannt worden:

Bromamide $\mathrm{R{-}C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{/\!\!/O} \\ \mathrm{\diagdown NH \cdot Br}\end{matrix}\right.$; Salze $\mathrm{R{-}C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{/OMe} \\ \mathrm{\diagdown\!\!\diagdown N \cdot Br}\end{matrix}\right.$

Cyanierte Säureamide $\mathrm{R{-}C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{/\!\!/O} \\ \mathrm{\diagdown NH \cdot CN}\end{matrix}\right.$; Salze $\mathrm{R{-}C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{/OMe} \\ \mathrm{\diagdown\!\!\diagdown N \cdot CN}\end{matrix}\right.$

Nitramide $\mathrm{R{-}NH{-}N}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{/\!\!/O} \\ \mathrm{\diagdown\!\!\diagdown O}\end{matrix}\right.$; Salze $\mathrm{R{-}N{=}N}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{/OMe} \\ \mathrm{\diagdown\!\!\diagdown O}\end{matrix}\right.$

Bei diesen drei Körperklassen ist jedoch eine Verschiedenheit im Verhalten gegen Ammoniak in Benzollösung sehr deutlich zu beobachten: Die bromierten Säureamide bleiben ganz intakt, die cyanierten Säureamide

erzeugen meist eine leichte Trübung, die Nitramide werden meist durch Ammoniak auch in Benzollösung langsam als Ammonsalze gefällt, obgleich diese Fällung niemals momentan eintritt und sich dadurch sehr scharf von der augenblicklichen Fällung in ätherischer Lösung unterscheidet. Diese Erscheinung bedeutet natürlich: Die Bromamide haben eine geringe, die cyanierten Amide eine stärkere, die Nitramide die stärkste Tendenz, sich zu den Salzen der echten Säuren zu isomerisieren; es tritt also die bekannte acidificierende Wirkung negativer Gruppen in der bekannten Reihenfolge: Br—CN—NO_2, (in der sie sich auch sonst, z. B. bei Affinitätskonstanten geltend macht) auch hier, aber doch in einem etwas anderen Sinne hervor. Zugleich kann man aus diesem Verhalten schliessen:

Schon die langsame Fällung eines Ammonsalzes aus der Benzollösung durch Ammoniak charakterisiert eine Wasserstoffverbindung als Pseudo-Säure.

Die langsame Salzbildung ist eben eine indirekte; sie bedeutet die langsame Isomerisation der Pseudo-Säure zu dem Salz der echten Säure und steht deshalb, wie ebenfalls durch Versuche nachgewiesen wurde, doch stets in scharfem Gegensatz zur momentanen, direkten Fällung von Ammonsalzen echter Säuren in Benzollösung, selbst wenn diese schwächer sind als die aus Pseudo-Säuren hervorgehenden Säuren. So sind viele cyanierte Säureamide und Nitramine in wässriger Lösung viel stärker als echte, nicht umwandelbare Säuren; so ist z. B. Benzoylcyanamid (K=0,196) rund 30 mal, Nitrourethan (K=0,051) rund 9 mal so stark als Benzoësäure (K=0,0060). Trotzdem werden die beiden ersten durch Ammoniak aus Benzollösung nur langsam, die letztere spontan als Ammonsalz gefällt; ein scheinbarer Widerspruch, der nur durch die Annahme verschwindet, dass Benzoylcyanamid und Nitrourethan Pseudo-

Säuren sind, wogegen Benzoësäure natürlich eine echte Säure ist.

Es ist weiter bemerkenswert, dass die Tendenz zum Übergang dieser Pseudo-Säuren in echte Säuren von den Bromamiden über die cyanierten Amide bis zu den nitrierten Amiden gegenüber Wasser in derselben Reihenfolge wächst, wie gegen Ammoniak:

Die Bromamide sind in wässriger Lösung kaum sauer, die Cyanamide sind ausgesprochene, die Nitramide noch stärkere Säuren. Diese Erscheinungen lassen sich unter Berücksichtigung der Thatsache, dass alle diese Körper durch die Ammoniakreaktion sich als Pseudo-Säuren erweisen, nur so deuten: Die durch trockenes Ammoniak nicht isomerisierbaren Bromamide bleiben auch im undissociierten, nicht ionisierten Zustande in wässriger Lösung als Pseudo-Säuren bestehen; die cyanierten Säureamide und in noch höherem Grade die Nitramide sind Pseudo-Säuren mit Ionisationsisomerie (ähnlich der Violursäure); d. h. sie werden durch Wasser gleichzeitig partiell isomerisiert und ionisiert — und zwar die cyanierten Säureamide in geringerem, die Nitramide in höherem Grade.

Die Verhältnisse bei negativ substituierten Säureamiden lassen sich auf die einfachen Carbonsäureamide $R \cdot CO \cdot NH_2$ und Sulfonsäureamide $R \cdot SO_2 \cdot NH_2$ übertragen. Erstere haben bekanntlich eine minimale, letztere eine etwas grössere Tendenz zur Bildung von Alkalisalzen; aber auch die im festen Zustande isolierbaren Natriumsalze der Sulfonamide sind weitgehend hydrolysiert, die ihnen zu Grunde liegenden Säuren sind also sehr schwach. Eine Einwirkung des Ammoniaks ist bei keinem Säureamide zu konstatieren — gestattet also direkt keinen Schluss, ob dieselben Pseudo-Säuren sind; dennoch ist diese Annahme sehr wahrscheinlich aus folgendem Grunde:

Die negativ substituierten Säureamide von der Formel

$R \cdot CO \cdot NH \cdot X$ sind Pseudosäuren; ihre Tendenz zur Bildung von Salzen der echten Säuren $R \cdot C(OMe):N \cdot X$ wächst mit der Zunahme der negativen Natur des Substituenten X. Wird nun X=H, so werden diese Verbindungen, d. i. die einfachen Säureamide, ebenfalls die Formel der Pseudo-Säuren, also der echten Amide $R \cdot CO \cdot NH_2$ erhalten und ihre Alkalisalze dem Typus der echten Säuren, also der sog. „Isoamide“ $R \cdot C \cdot (OMe):NH$ entsprechen. Säureamide sind also aufzufassen als Pseudosäuren mit sehr geringer Tendenz zur Isomerisation zu Salzen vom Isotypus. Unter dieser Annahme stellen sich die Verhältnisse folgendermassen ungezwungen dar:

Säureamide $R \cdot CO \cdot NH_2$ und $R \cdot SO_2 \cdot NH_2$ gehen weder durch Wasser, noch durch trockenes Ammoniak, und selbst durch Alkalien in Lösung nur partiell in die Isoamide, bezw. deren Salze $R \cdot C(OMe):NH$ über; diese Salze sind in wässriger Lösung weitgehend hydrolysiert.

Bromamide $R \cdot CO \cdot NH \cdot Br$ sind in Wasser unverändert gelöst, also als Pseudo-Säuren vorhanden. Durch Ammoniak allein werden sie nicht, wohl aber bei Anwesenheit dissociierender Lösungsmittel in die Ammonsalze der Isobromamide $R \cdot C(ONH_4):N \cdot Br$ übergeführt; durch Alkalien werden sie in die wenig hydrolytisch gespaltenen Alkalisalze $R \cdot C(ONa):N \cdot Br$ umgewandelt.

Cyanierte Säureamide (Acylcyanamide) $R \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ werden schon durch trockenes Ammoniak, jedoch langsam, in die Isosalze $R \cdot C(ONH_4):N \cdot CN$ umgewandelt; in wässriger Lösung sind die Acylcyanamide bereits partiell isomerisiert und ionisiert zu den Ionen der Isoreihe.

$R \cdot C\begin{matrix}\diagup O' \quad +H^{\cdot} \\ \diagdown N \cdot CN\end{matrix}$ Die Alkalisalze $R \cdot C\begin{matrix}\diagup OMe \\ \diagdown N \cdot CN\end{matrix}$ sind nicht hydrolytisch gespalten.

Die Nitramine: $R \cdot NH \cdot NO_2$ werden durch Ammoniak zwar meist noch rascher, jedoch trotzdem nie augenblicklich in die Ammonsalze $R \cdot N_2O \cdot ONH_4$ umgewandelt; in wässriger Lösung sind sie meist noch weitgehender in Form der Ionen: $RN_2O \cdot O' + H^{\cdot}$ vorhanden. Die Salze $R \cdot N_2O \cdot OMe$ sind ebenfalls nicht hydrolytisch gespalten.

Am Verhalten der cyanierten Säureamide und der Nitramine gegen Ammoniak zeigt sich, worauf bereits oben hingedeutet wurde, dass in manchen Fällen die Ammoniakreaktion der elektrischen Methode zur Erkennung von Pseudo-Säuren überlegen ist; man würde nach letzterer die Cyan- und Nitramide, weil sie ausgesprochene Säuren in wässriger Lösung sind und Neutralsalze bilden, unzweifelhaft als echte Säuren ansprechen, wenn nicht ihre saure Vereinigung mit Ammoniak gezeigt hätte, dass sie in völlig undissociiertem Zustande doch indifferent, also Pseudo-Säuren sind.

Ihr elektrochemisches Verhalten in wässriger Lösung dagegen ist daher so zu deuten, dass Acylcyanamide und Nitramine Pseudo-Säuren mit starker Ionisationsisomerie sind.

Aus derartigen Verhältnissen lässt sich aber auch ableiten, dass der obige Satz — „Alle Verbindungen, die mit Ammoniak nicht direkt, sondern nur indirekt Ammonsalze bilden, sind Pseudo-Säuren“ — nicht als Umkehrung giltig ist: wonach alle Verbindungen, die mit Ammoniak anscheinend direkt, auch in Benzollösung, Ammonsalze geben, echte Säuren wären; — denn es kann sehr wohl Pseudo-Säuren mit so starker Isomerisations- (und Ionisations) Tendenz geben, dass sie schon durch trockenes Ammoniak (genau wie durch Wasser) isomerisiert und ionisiert werden. Es kann also auch Pseudo-Säuren geben, die direkt (oder richtiger scheinbar direkt) in Benzollösung Ammonsalze geben. Ein solcher Fall

ist beim Nitroform thatsächlich verwirklicht; dasselbe ist in der farblosen Benzollösung als echtes, farbloses Nitroform $CH(NO_2)_3$ gelöst, und wird doch, ähnlich wie es sich durch Wasser in das gelbe, weitgehend ionisierte, also sehr starke Isonitroform $C\begin{matrix}(NO_2)_2\\ NO\cdot OH\end{matrix}$ umlagert, so durch Ammoniak fast oder scheinbar momentan in das gelbe Isonitroform-Ammonium $C\begin{matrix}(NO_2)_2\\ NO\cdot ONH_4\end{matrix}$ verwandelt.

Dass die Ammoniak-Reaktion sich auch zur Konstitutionsbestimmung von Nitrosaminen und Diazohydraten $R\cdot N_2OH$ ebenso wie bei Nitraminen $R\cdot N_2O_2H$ bewährt hat, sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.[1]) Die Körper $R\cdot N_2\cdot OH$ existieren bald als echte Nitrosamine, $R_1\cdot NH\cdot NO$, also als Pseudo-Säuren, bald als Anti-Diazohydrate $R\cdot N{:}N\cdot OH$, also als echte Säuren. Erstere (meist der Benzolreihe angehörig) sind indifferente Nichtelektrolyte, und daher auch indifferent gegen Ammoniak in Benzollösung, sie bilden erst Ammonsalze in ätherischer Lösung; während das Urethanderivat $COOC_2H_5\cdot N_2OH$ sich als echte Säure und Hydroxylverbindung vor der Formel $COOC_2H_5\cdot N{:}N\cdot OH$ durch seine direkte Überführbarkeit in das Ammonsalz $COOC_2H_5\cdot N{:}N\cdot ONH_4$ erweist.

Auch die sauren Enole und Ketone verhalten sich genau ihrer Formel entsprechend. Die Enole reagieren mit Ammoniak, die isomeren Ketone nicht. Denn die Enole aus Dibenzoylaceton und Diacetbernsteinsäureäther, die Enolformen des Diketohydropyridindicarbonsäureäthers, sowie seines N-Phenyl- und N-Aethylderivates endlich der Oxymethylencampher

[1]) Berl. Ber. 32/1703.

C_9H_{17} , der sicher ein Enol ist, werden alle durch Ammoniak als natürlich ziemlich unbeständige Ammonsalze gefällt. Alle zugehörigen isomeren Ketone und der Bromformylcampher C_8H_{14} , der im Gegensatz zu dem nicht bromierten Oxymethylencampher sicher ein Aldehyd ist, bleiben unter gleichen Bedingungen intakt. Dieser Unterschied ist sogar so scharf, dass absichtlich hergestellte Gemische von Enolen und den isomeren Ketonen vermittelst der Ammoniakreaktion durch Ausfällung des Enols als Ammonsalz fast quantitativ getrennt werden können.

Hierbei ist allerdings bisweilen noch folgendes zu beobachten: Sehr schwache saure Enole werden zwar stets aus ätherischer Lösung, häufig aber nicht aus Benzollösung als Ammonsalze gefällt. Die Fällbarkeit aus ätherischer Lösung und die Nichtfällbarkeit aus Benzollösung ist jedenfalls so zu erklären: Die betreffenden Ammonsalze sehr schwacher Säuren (z. B. des Benzoylacetons) dissociieren nachweislich in freiem Zustande sehr rasch in ihre Componenten; sie sind also nur dann beständig, wenn die Tension des aus dem Salze frei werdenden Ammoniaks durch die Tension des in der Umgebung des Salzes befindlichen überschüssigen Ammoniaks zurückgedrängt wird. Dieser Ammoniakdruck ist bei der grösseren Löslichkeit des Ammoniaks in Äther, grösser in ätherischer Lösung als in benzolischer; deshalb werden derartige unbeständige Enolammoniumsalze wohl in ätherischer Lösung durch Einleiten überschüssigen Ammoniaks entstehen, aber aus benzolischer Lösung überhaupt nicht gefällt werden, da hier der Druck des nur in geringer Menge gelösten Am-

moniaks nicht genügt, um im System

$$X \cdot OH + NH_3 \rightleftarrows XONH_4$$

das Gleichgewicht bis zur Ausfällung des Ammonsalzes zu verschieben.

Die isomeren Ketome werden in solchen Fällen natürlich auch in ätherischer Lösung nicht verändert. Man hat daher die Ammoniakreaktion zur Konstitutionsbestimmung derartiger Verbindungen in ätherischer Lösung anzustellen und kann dann folgendermassen schliessen:

Wenn in ätherischer Lösung ein Ammonsalz gefällt wird, so gehört dasselbe der Enolreihe zu; falls beide isomere Wasserstoffverbindungen existieren, so lässt sich das Enol durch seine Fällbarkeit als Ammonsalz aus ätherischer Lösung vom indifferenten, also unter diesen Umständen nicht isomerisierbaren Keton unterscheiden und in manchen Fällen sogar quantitativ trennen.

Versuche zur Konstitutionsbestimmung tautomerer (also nicht in zwei Isomeren isolierter) Körper mit der Gruppe $CO \cdot CH_2$ durch die Ammoniakreaktion haben auch verschiedene bemerkenswerte Resultate ergeben. Die Verhältnisse liegen hier indess und zwar wegen der Unbeständigkeit der Enol-Ammoniumsalze meist nicht ohne weiteres so klar, wie bei den oben besprochenen Verbindungen. Denn da die Enole phenolähnliche Substanzen, also meist schwache bis sehr schwache Säuren sind, wird auch ihr Verhalten gegen Ammoniak an das der Phenole erinnern. Sehr schwache Säuren, wie die meisten Phenole werden nun, wie besonders konstatiert wurde, durch Ammoniak aus keiner Lösung als Ammonsalze gefällt — wohl, weil letztere sehr unbeständig sind, weil also die Einwirkung des Ammoniaks nur zu einem Gleichgewicht zwischen Ammonsalz und den Komponenten führt:

$$X \cdot OH + NH_3 \rightleftarrows X \cdot ONH_4.$$

Deshalb musste zuerst noch experimentell bestätigt werden, dass auch sehr schwache Säuren, wie Phenole und Oxime mit trockenem Ammoniak selbst dann partiell reagieren, wenn weder in Äther noch in Benzollösung ein Niederschlag ausfällt. Denn das Ausbleiben der Fällung bedeutet noch keineswegs Indifferenz gegen Ammoniak, sondern könnte auch auf Löslichkeit des Salzes in dem Lösungsmittel oder auf einer nur partiellen Salzbildung beruhen, namentlich wenn die echten Säuren sehr schwach sind.

Deshalb wurde die Einwirkung von Ammoniak auf echte sehr schwache Säuren mit nicht isolierbarem Ammonsalz, und sodann auf Pseudosäuren genau untersucht. Der von der Wasserstoffverbindung als Ammonsalz fixierte Teil einer molekularen Menge Ammoniak wurde annähernd quantitativ bestimmt und zwar folgendermassen: Mittelst eines im experimentellen Teile zu beschreibenden Apparates wurde erst die Verteilung des Ammoniaks zwischen einem indifferenten Lösungsmittel (meist Toluol oder Benzol) einerseits und Luft andererseits bestimmt, und sodann die Verteilung bei Anwesenheit molekularer Mengen der betreffenden Säure oder Pseudosäure. War alsdann die Verteilung des Ammoniaks nicht geändert, so lag keine Salzbildung vor; war (fast) kein Ammoniak mehr in der Luft, sondern (fast) alles im Benzol nachweisbar, so war es (fast) vollständig als Ammonsalz fixiert; war endlich die Menge des in der Luft vorhandenen Ammoniaks geringer, die im Benzol zurückgehaltene grösser geworden, so war partielle Salzbildung eingetreten, und es liess sich aus der Veränderung der Verteilung auf den Umfang der Salzbildung, beziehungsweise des Gleichgewichts

$$X \cdot OH + H_3N \rightleftarrows X \cdot ONH_4$$

schliessen.

Nach diesen Versuchen zeigen auch die schwächsten echten Säuren, mit sehr geringer, oder nicht mehr bestimmbarer Affinitätskonstante, die durch Ammoniak weder aus Benzol, noch aus ätherischer Lösung als Ammonsalze gefällt werden, dennoch eine deutliche Salzbildung. Die Prozente des als Ammonsalz fixierten Ammoniaks entsprechen vollständig der Reihenfolge ihrer Stärke.

Phenole: Die neutral reagierenden methylierten Phenole zeigen die geringste Salzbildung; das sauer reagierende Phenol eine etwas grössere, Parabromphenol noch stärkere Salzbildung. Denn Pseudocumol absorbiert nur 7 %, Thymol 11 %, Phenol 17 %, Parabromphenol 23 %, Tribromphenol sogar 99 % Ammoniak; letzteres wird dabei auch als Ammonsalz gefällt. Die Menge des fixierten Ammoniaks ist natürlich auch von der Temperatur abhängig, und nimmt, wie zu erwarten, bei steigender Temperatur ab.

Oxime binden ebenfalls ähnlich den Phenolen eine gewisse Menge Ammoniak, wie an den zwei Anisaldoximen konstatiert wurde. Der bereits von H. Goldschmidt aus dem Verhalten gegen Natronlauge konstatierte Unterschied, dass das Anisantialdoxim stärker sauer ist, als das Anissynaldoxim, tritt auch gegenüber Ammoniak hervor, denn Anisantialdoxim absorbiert mehr Ammoniak als Synaldoxim.

Hiermit ist also bewiesen:

Alle, auch die schwächsten echten Phenole und Oxime mit der Gruppe C:C·OH, bezw. C:N·OH, die am Hydroxyl direkt eine negativierende Doppelbindung enthalten, fixieren Ammoniak, bilden also direkt Ammonsalze.

Die gesättigten Alkohole, denen diese charakteristische Doppelbindung fehlt, erweisen sich jedoch als indifferent. Dieser Nachweis liess sich am schärfsten und bequemsten

am Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3COH$ führen, da derselbe sicher einer der negativsten echten Alkohole ist. Er absorbiert keine Spur Ammoniak, bildet also gar kein Ammonsalz.

Nach diesen Ergebnissen wird es also zunächst höchst wahrscheinlich, dass alle auf ihre Natur als Pseudo-Säure zu untersuchenden, also umlagerungsfähigen Verbindungen, dann, wenn sie unter den betreffenden Bedingungen mit Ammoniak nicht reagieren, keine echten, sondern Pseudosäuren sind. Um diese Vermutung jedoch zur Gewissheit zu erheben, und namentlich bei der Keton-Enoltautomerie zu entscheiden, ob Ketone oder Enole vorlagen, wurde noch festgestellt, dass echte Carbonylverbindungen unter den obigen Bedingungen kein Ammoniak fixieren, also keine Verbindung mit demselben eingehen, obgleich sie bekanntlich häufig mit überschüssigem (wässrigem) Ammoniak Additionsprodukte nach Art des Aldehydammoniaks, bezw. deren Umwandlungsqrodukte, liefern. So fixiert Benzaldehyd gar kein, Acetaldehyd wohl infolge saurer Verunreinigungen nur Spuren Ammoniak; Monoketone wie Aceton und Benzophenon, aber auch Diketone wie Benzil und Chinone, wie α-Naphtochinon, endlich auch Ketonalkohole wie Benzoin, lassen den Verteilungscoefficenten von Ammoniak in Benzol- und Ätherlösung völlig unverändert.

Unter Berücksichtigung der Thatsache, dass selbst sehr schwache Säuren, bezw. echte Enole, trockenes Ammoniak wenigstens partiell zu Ammonsalzen addieren, Ketone aber gar nicht, — ja dass sich sogar manche Gemische von Ketonen und isomeren Enolen durch Ammoniak fast quantitativ trennen lassen — gewinnt folgende Thatsache einige Bedeutung: Acetessigäther und Benzoylessigäther sind gegen Ammoniak völlig indifferent, geben also weder eine Fällung, noch absorbieren

sie in Benzol Ammoniak. Da nun Natriumacetessigäther weniger hydrolysiert ist als Natriumphenolat, die ihm zu Grunde liegende Enolform $CH_3 \cdot COH{:}CH \cdot COOC_2H_5$ also stärker sauer ist, als Phenol und deshalb wenigstens partiell durch Ammoniak in das Ammonsalz $CH_3 \cdot CONH_4{:}$ $CH \cdot COOC_2H_5$ übergehen sollte, so wird durch diese Indifferenz des freien Acetessigäthers (und auch des Benzoylessigäthers) die auch aus anderen Thatsachen gefolgerte Ansicht bestätigt, dass beide Ester vorwiegend, wenn nicht ausschliesslich, wirkliche Ketonsäureester sind.

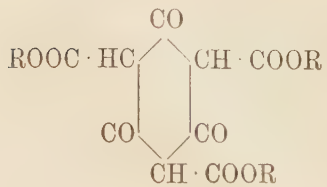
Oxalessigäther, der ja in wässriger Lösung stets sauer reagiert, absorbiert dagegen Ammoniak und wird auch als Ammonsalz gefällt, dürfte also mindestens erhebliche Mengen der Enolform enthalten.

Sehr bemerkenswert ist die Verschiedenheit zwischen dem sogen. Phloroglucintricarbonsäureäther und dem sogen. Diketohydrindencarbonsäureäther. Ersterer addiert unter keinen Umständen Ammoniak, ist also schwächer sauer, als die schwächsten Phenole; letzterer bildet fast quantitativ ein Ammonsalz. Dieser Gegensatz im Verhalten, der bei der formellen Analogie

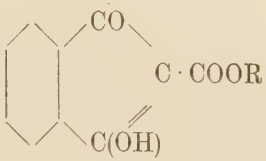
$$CO \cdot \overset{COOR}{\overset{|}{C}}H \cdot CO$$

beider Körper mit derselben Gruppe unverständlich bliebe, wenn sie beide entweder Phenole oder Ketone wären, ist nur durch die Annahme erklärlich, dass beide Körper verschiedene Konstitution besitzen, und zwar gerade die, denen ihre üblichen Bezeichnungen nicht entsprechen.

Sogen. Phloroglucintricarbonsäureäther.
Triketohexamethylentricarbonsäureäther.



Sogen. Diketohydrindencarbonsäureäther.
Oxy-Indoncarbonsäureäther.



Dem sogen. Phloroglucintricarbonsäureäther schliesst sich der Chinonhydrodicarbonsäureester $C_6H_6O_2(COOR)_2$ an. Derselbe ist demnach wohl auch als solcher und nicht als Dioxyterephtalsäureäther $C_6H_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ anzusprechen.

Das Condensationsprodukt aus Chloral und Benzol ist bekanntlich zuerst als ein Keton, als Triphenyläthanon $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aber nach der Untersuchung von Biltz als Triphenylalkohol $(C_6H_5)_2C : C(OH) \cdot C_6H_5$ angesehen worden. [1]) Diese Substanz, die mir von Herrn Biltz freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, verhält sich jedoch gegen Ammoniak als ein Keton, das sich nur relativ leicht in Derivate der Enolform umlagert.

Die Kupferverbindungen von Acetessigäther, Benzoylessigäther und Oxalessigäther, sowie der Nickelacetessigäther wirken stärker auf Ammoniak als die freien Ketonsäureäther; sie geben direkte Fällungen, doch lässt sich aus diesem Verhalten natürlich deshalb nichts auf die Konstitution dieser Metallverbindungen schliessen, weil ja Kupfer- und Nickelsalze an sich Ammoniakadditionsprodukte geben. Es ist darnach in diesen Fällen vorläufig nicht zu entscheiden, ob Enolammoniumsalze oder Metallammoniakadditionsprodukte vorliegen.

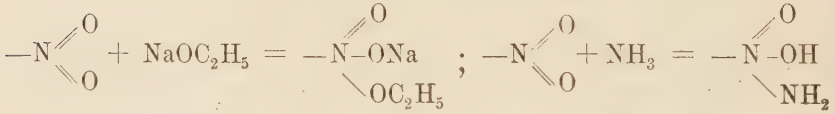
Sog. Oxyazobenzol verhält sich gegen Ammoniak ähnlich wie Bromphenol, was für seine Auffassung als echtes Phenol sprechen würde, wenn es nicht in wässriger Lösung fast ein Nichtleiter wäre; dieser Umstand spricht zusammen mit der Thatsache, dass sein Natriumsalz viel weniger hydrolysiert ist als Bromphenolnatrium, doch eher für seine Natur als Pseudo-Säure, d. i. als Chinonhydrazon. $O : C_6H_4 : N \cdot NHC_6H_5$.

---

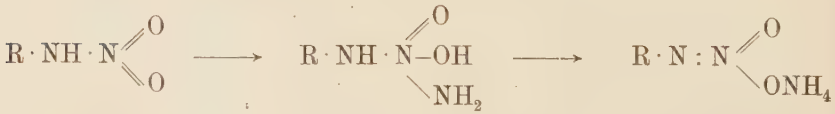
[1]) Berl. Ber. 32/650.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf gewisse Pseudo-Säuren der Nitroreihe treten bisweilen eigentümliche Erscheinungen auf, die nur dadurch erklärt werden können, dass vor dem später entstehenden Ammonsalz des Isonitrokörpers ein lockeres Additionsprodukt entsteht, das sich erst sekundär in das Ammonsalz umlagert. So erhält man unter später zu beschreibenden Bedingungen aus Nitroform durch Ammoniak zuerst ein öliges Additionsprodukt und aus diesem erst das feste Isonitroformammonium; so wird Dinitroaethan in Benzollösung durch Ammoniak auch zuerst ölig gefällt (während in ätherischer Lösung anscheinend sofort das feste Ammonsalz entsteht). So absorbieren, was wohl am merkwürdigsten ist, verschiedene Nitramine in Benzollösung die berechnete Menge Ammoniak momentan und vollständig, scheiden aber doch die in Benzol ganz unlöslichen Ammonsalze erst langsam ab.

Man könnte versucht sein, diese Addition von Ammoniak an die Nitrogruppe strukturchemisch ähnlich der Addition von Natriumalkoholat zu deuten:



und würde danach die Umwandlung z. B. in der Nitraminreihe so formulieren:



Additionsprodukt. Ammonsalz.

Dennoch spricht die momentane Absorption des Ammoniaks eher dafür, dass das Ammoniak zuerst als ein lockeres Additionsprodukt nach Art des Hydratwassers gebunden wird.

Bei diesem Anlass sei auch bemerkt, dass die bisher nur aus Nitrokohlenwasserstoffen isolierbaren „Isonitrokörper“ in einem Falle auch bei der Nitraminreihe nachgewiesen werden konnten. Es existiert also eine der Pseudo-Säure, dem echten Nitramin R $NH \cdot NO_2$ isomere echte Säure mit der Gruppe $N : NO \cdot OH$ im freien Zustande, (die also eigentlich als Isonitramin zu bezeichnen wäre, wenn dieser Name nicht schon von den isomeren Nitrosohydroxylaminen in Beschlag genommen wäre). Denn wie später gezeigt werden wird, besitzt das aus dem gewöhnlichen Champhernitramin $C_8H_{14}\begin{cases} C=N \cdot NO_2 \\ | \\ CH_2 \end{cases}$, (der Pseudo-Säure) erhältliche labile saure Isomere seinem ganzen Verhalten nach die Konstitution $C_8H_{14}\begin{cases} C—N : NO \cdot OH \\ \| \\ CH \end{cases}$ ist also wahrscheinlich die den Salzen entsprechende echte Säure.

Hervorgehoben sei schliesslich noch, dass bei verschiedenen tautomeren Körperklassen durchaus keine Proportionalität besteht zwischen der Stärke der betreffenden Wasserstoffverbindung in wässriger Lösung und ihrem Verhalten zu Ammoniak, dass also durchaus nicht die im Wasser stärkeren Säuren auch bei Wasserausschluss stets leichter mit Ammoniak reagieren — wie es notwendigerweise der Fall sein müsste, wenn alle diese Verbindungen an sich (im undissocierten Zustande) echte Säuren wären.

So ist z. B. die Verbindung $COOC_2H_5 \cdot N_2OH$ ($k=0{,}00016$) in wässriger Lösung fast 200 mal schwächer, als die Verbindung $COOC_2H_5 \cdot N_2O_2H$ ($k = 0{,}0303$); trotzdem giebt nur die erstere direkt ein Ammonsalz, verhält sich also gegen Ammoniak (scheinbar) als stärkere Säure.

Der Widerspruch, der in derartigen Abnormitäten liegt, wird natürlich wieder dadurch gelöst, dass die betreffenden Verbindungen verschiedene Konstitution besitzen. Die Verbindung $COOC_2H_5 \cdot N_2OH$ ist, wie nachgewiesen wurde,[1]) nicht Nitrosourethan $COOC_2H_5 \cdot NH \cdot NO$, sondern Diazourethanhydrat, $COOC_2H_5 \cdot N : N \cdot OH$, also eine echte Säure; die Verbindung $COOC_2H_5 \cdot N_2O_2H$ ist dagegen im undissociierten Zustand Nitrourethan $COOC_2H_2 \cdot NH \cdot NO_2$, also eine Pseudosäure und deshalb, trotz grösserer Stärke in wässriger Lösung, doch in undissociiertem Zustande als echtes Nitramin unempfindlicher gegen Ammoniak, als die schwächere, aber echte Säure, das Diazohydrat.

Experimenteller Teil.

Methoden zur Ausführung der Ammoniakreaktion.

Die Ausführung des Versuches, ob in Benzol- resp. Ätherlösung einer Wasserstoffverbindung ein unlösliches Ammonsalz entsteht, ist so einfach, dass sie nicht besprochen zu werden braucht; zu beschreiben ist jedoch der Apparat zur quantitativen Bestimmung des von einem Molekül des betreffenden Körpers in Benzol- oder Toluollösung gebundenen Ammoniaks.

Der von Hantzsch und Sebaldt [2]) bei ihren Verteilungsversuchen zu einem ähnlichen Zweck benutzte Apparat, mit dem ich anfangs auch arbeitete, besteht aus einem graduierten Cylinder von 1 Liter Inhalt, der einerseits mit einem Quecksilberbehälter, andrerseits mit einem Peligotrohr in Verbindung stand, in welchem

[1]) Berl. Ber. 32, 1706.

[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 30. 2. 264.

eine bekannte Menge verdünnter Schwefelsäure vorgelegt war. Bei der Ausführung des Versuches wurden 50 ccm einer Lösung von Ammoniak in Toloul von bekanntem Gehalt im Cylinder geschüttelt, die in die Luft gegangene Menge Ammoniak mittelst Quecksilber in die vorgelegte Schwefelsäure hinübergedrückt und so durch Titration bestimmt. Dieselbe Operation wurde dann bei Gegenwart von 1 Molekül des auf Ammoniakabsorption zu untersuchenden Körpers ausgeführt, der vorher im Toluol gelöst war. Aus der Differenz der Mengen des in die Luft gegangenen Ammoniaks konnte mit Hilfe des Verteilungscöfficienten auf die von dem betreffenden Körper fixierte Menge Ammoniak geschlossen werden.

Obgleich der Apparat befriedigende Resultate ergab, wurde er doch wegen der langen Versuchsdauer beim Überdrücken des Luftvolumens und wegen der Unbequemlichkeit, den Apparat sowie die grossen Mengen Quecksilber immer wieder zu reinigen und zu trocknen, durch folgenden ersetzt:

Auf einem grossen Scheidetrichter von 1050 ccm Inhalt wird ein kleiner Scheidetrichter von 30 ccm Inhalt dicht schliessend mit Gummistopfen aufgesetzt. Der in einem kohlensäurefreien Luftstrom getrocknete grosse Scheidetrichter wird mit 50 ccm einer Lösung von Ammoniak in Toluol versetzt, deren Ammoniakgehalt vorher durch Titration ermittelt ist. Nach kräftigem Durchschütteln mit der Luft, unter Beobachtung der Temperatur, wird das Toluol rasch in überschüssige $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure abgelassen, was bei dem im Apparate erzeugten Überdruck ohne Öffnen des oberen Stopfens möglich ist, und die im Toluol noch vorhandene Menge Ammoniak durch Titrieren mit Natronlauge (Methylorange als Indikator) ermittelt. Um das in die Luft gegangene Ammoniak zu bestimmen, wurde sodann

durch den oberen Scheidetrichter eine bestimmte Menge $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure in den grossen Scheidetrichter, eventuell durch Einblasen eingedrückt. Der durch Anhaften geringer Mengen der Toluollösung an den Glaswänden bedingte Fehler wurde ermittelt; er war übrigens sehr gering; (es verblieben im Scheidetrichter rund 0,5 ccm = 1 % der Toluollösung), so dass er bei der Berechnung vernachlässigt werden konnte.

Bei raschem und vorsichtigem Arbeiten ergab sich die im Toluol gebliebene Menge Ammoniak plus der in die Luft gegangenen Menge nahezu gleich der ursprünglich vorhandenen.

Nunmehr wurde die auf den Ammoniakgehalt der Toluollösung berechnete Menge des zu untersuchenden Körpers in den grossen Scheidetrichter gebracht (Flüssigkeiten wurden in dünnwandigen Glaskügelchen, welche leicht beim Schütteln zertrümmert werden konnten, abgewogen) und durch Wiederholung des Versuches die Menge des jetzt in der Toluolschicht verbleibenden, bezw. in die Luft gegangenen Ammoniaks wieder ermittelt, woraus die Menge des zur Ammonsalzbildung verbrauchten Ammoniaks berechnet wurde.

Die Schätzung der Stärke einer Säure aus der Menge des absorbierten Ammoniaks ist natürlich mit einem Fehler behaftet, der die schwachen Säuren etwas zu stark, die stärkeren etwas zu schwach erscheinen lässt, da ja die Menge des unabsorbierten Ammoniaks und damit der von ihm ausgeübte Druck um so geringer wird, je stärker die Säure ist, während man rationell den Umfang der Ammonsalzbildung unter gleichem Ammoniakdruck beobachten und vergleichen sollte. Da es sich jedoch nur um Schätzungen handelt, wurde auf diese exakten Versuche verzichtet.

In folgendem sei nur je ein mit beiden Apparaten ausgeführter Versuch als Beispiel ausführlich angegeben und zwar mit sogen. Ozyazobenzol bei 18°.

I. Versuch mit dem Apparat von Hantzsch und Sebaldt.

Gesamtammoniak in 50 ccm Toluol (9,8 ccm $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4)	0,0166 gr NH_3
50 ccm Ammoniaktoluol mit 1000 ccm Luft geschüttelt gaben an die Luft ab (5,4 ccm $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4)	0,0092 gr NH_3
50 ccm Ammoniaktoluol mit 1000 ccm Luft geschüttelt bei Gegenwart von 0,100 gr Oxyazobenzol gaben an die Luft ab (4,45 ccm $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4)	0,00754 gr NH_3
Die Differenz von	0,00176 gr NH_3

ist also vom Ozyazobenzol in der Toluolschicht zurückgehalten worden.

0,1 gr Ozyazobenzol entsprechen 0,00860 gr NH_3, demnach Betrag der Salzbildung 20,3 %.

II. Versuch mit dem neuen Apparat.

Gesamtammoniak in 50 ccm Toluol (9,8 ccm norm. H_2SO_4)	0,0166 gr NH

1. Verteilung des Ammoniaks zwischen Toluol und Luft

Ammoniakgehalt in 50 ccm Toluol nach dem Schütteln mit 1000 ccm Luft (2,75 ccm $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4)	0,0046 gr NH_3
Ammoniakgehalt in 1000 ccm Luft nach dem Schütteln mit 50 ccm Ammoniaktoluol (6,85 ccm $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4) . .	0,0116 gr NH_3
Gesamtammoniak	0,0162 gr NH_3

2. Verteilung des Ammoniaks zwischen Toluol und Luft bei Gegenwart von 0,1881 gr Oxyazobenzol.

Ammoniakgehalt in 50 ccm Toluol nach dem Schütteln mit 1000 ccm Luft (4,82 ccm $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4)	0,0082 gr NH_3
Ammoniakgehalt in 1000 ccm Luft nach dem Schütteln mit 50 ccm Ammoniaktoluol (4,88 ccm $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4) . .	0,0083 gr NH_3
Gesamtammoniak	0,0165 gr NH_3

Die Menge des Ammoniaks in 50 ccm Toluol beträgt . . . . . 0,0046 gr NH_3
Bei Gegenwart von 0,1881 gr Oxyazobenzol . . . . . 0,0082 gr NH_3

Es wurden also von 0,1881 gr Oxyazobenzol zur Ammonsalzbildung verbraucht 0,0036 gr NH_3
wogegen verbraucht werden sollten . . 0,0161 gr NH_3

Demnach Betrag der Salzbildung 21,0 %, in guter Übereinstimmung mit dem Resultate des ersten Versuches.

Dieser neue Apparat trat also stets dann in Funktion, wenn die zu untersuchenden Stoffe in Benzollösung durch Ammoniak, auch im Überschuss, nicht als Ammonsalze gefällt wurden, um zu entscheiden, ob trotzdem eine Salzbildung stattfindet, bezw. in welchem Umfange sie erfolgt.

A. Verhalten von Körpern bekannter Konstitution gegen Ammoniak.

I. Indifferente Stoffe.

Begonnen sei mit dem Nachweis, dass Stoffe, die keine Säuren sind, sich auch gegen Ammoniak indifferent verhalten.

Aldehyde wurden zur Vermeidung von Oxydation in einer Stickstoffathmosphäre untersucht.

Parachlorbenzaldehyd (der statt des schwer rein zu erhaltenden Benzaldehyds gewählt wurde), giebt in reinem Zustande weder in Äther, noch in Benzollösung mit Ammoniak eine Fällung, hält auch in Toluollösung nicht mehr Ammoniak zurück als reines Toluol.

Acetaldehyd giebt zwar bekanntlich beim anhaltenden Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung krystallisierendes Aldehydammoniak, was auch für die Benzollösung konstatiert wurde; er fixiert aber, was massgebend ist, beim Schütteln mit 1 Mol. Ammoniak in

Toluollösung fast gar nichts. Die Zunahme des Ammoniaks bei Anwesenheit von 1 Mol. Acetaldehyd betrug 0,5 %, jedenfalls infolge eines geringen Säuregehaltes des Aldehyds. Aldehydammoniak wird also erst gebildet, wenn überschüssiges Ammoniak vorhanden ist, also der Lösungsdruck desselben grösser wird, als die Zersetzungsspannung des Additionsproduktes.

Aldehydammoniak ist übrigens auch in wässriger Lösung nicht als Ammonsalz des Vinylalkohols $CH_2:CH \cdot ONH_4$ vorhanden, da die wässrige Lösung äusserst schlecht leitet, also keine salzähnliche Verbindung enthält; es ist dies in Übereinstimmung mit der von M. Delépine begründeten Annahme, dass das Aldehydammoniak das Trihydrat des trimolekularen Aethylidenimins $(CH_3CH:NH)_3,3H_2O$ ist.[1])

Dass Chloral, entsprechend seiner grossen Tendenz, mit Wasser Chloralhydrat zu bilden, auch Ammoniak leichter addiert, also eine Ausnahmestellung innerhalb der Aldehyde einnimmt, ist wohl erklärlich. Trotzdem wird es in Äther oder Benzol durch Ammoniak bei 0° nicht momentan, sondern erst beim längeren Einleiten als Chloralammoniak gefällt. In Benzollösung absorbiert es etwa 30 % Ammoniak.

Dass Ketone, Diketone und Chinone ganz indifferent gegen Ammoniak sind, wird dadurch erwiesen, dass Aceton, Benzophenon, Benzil, Chinon und α-Naphtochinon keine Spur Ammoniak absorbieren, ebensowenig übrigens Isatin, Aethylpseudoisatin und Phtalimid (wenn letzteres keine Phtalaminsäure oder Phtalsäure enthält, was bei käuflichen Präparaten sehr häufig der Fall ist).

Dass auch Alkohole gar nicht als Säuren auftreten, geht daraus hervor, dass selbst Alkohole mit stark negativen Gruppen, nämlich Triphenylcarbinol und Benzoin, keine merkliche Attraktion für Ammoniak besitzen, was durch quantitative Versuche bestätigt wurde.

---

[1]) Chem. Centralbl. 1898. Bd. I. 200. C. r. d. l'Accad. d. sciences. 125/251-254.

Alle Carbonylverbindungen, soweit sie nicht ähnlich dem Chloral und wohl auch den halogenenreichen Ketonen stark mit Halogen beladen sind und dadurch die bekannte Hydratisierungstendenz haben, binden also kein Ammoniak. Da aber solche halogenreiche Stoffe bei den bekannten isomeren bezw. tautomeren Ketonen und Enolen keine Rolle spielen, kann man schliessen: Ein mit trockenem Ammoniak nicht reagierender Stoff ist ein Keton oder ein Alkohol, nicht aber ein Enol mit der Gruppe $C=C \cdot OH$. Vergl. auch S. 35.

Phenole und Oxime.

Nur die schon als ausgesprochen sauer bekannten, stark negativ substituierten Phenole, wie Tribromphenol, werden durch Ammoniak sofort aus Äther und Benzol gefällt; so absorbiert Tribromphenol in obigem Apparate fast genau 1 Mol. Ammoniak (99 %) unter Ausscheidung des festen Ammonsalzes. Die schwächeren Phenole geben weder in Äther, noch in Benzol Fällungen, bilden aber doch partiell Ammonsalze. Auffallend ist, dass bei Anwendung von reinstem käuflichen Phenol, auch von Phenol aus Salicylsäure, immer etwas Ammoniak als solches verschwand, während bei den übrigen Phenolen nur ein sehr geringer, als Versuchsfehler anzusehender Ammoniakverlust nachweisbar war. Worauf diese Eigentümlichkeit beim Phenol beruht, wurde nicht nachgewiesen, doch sind infolgedessen die Mengen des absorbierten Ammoniaks etwas zu hoch gefunden worden.

Die Fixierung von Ammoniak nimmt natürlich mit steigender Temperatur ab, da alsdann die Ammonsalze immer mehr in freies Ammoniak und Phenole dissociieren.

Als Beispiel diene: Thymol + Ammoniak

Absorption bei 0°	15,6 %	Ammoniak
17°	11,2 %	„
35°	7,1 %	„

Aus den quantitativen Bestimmungen der Ammonsalzbildung verschiedener Phenole bei (fast) gleicher Temperatur, erhält man folgende Reihe:

	Pseudocumol,	Thymol,
gebundenes Ammoniak	8,6% bei 17°	11,2% bei 17°
	Phenol	p. Bromphenol
gebundenes Ammoniak	16,9% bei 19°	23,4% bei 17°.

Diese Reihenfolge entspricht genau der aus anderen Eigenschaften gefolgerten Stärke dieser sehr schwachen Säuren.

Pseudocumol und Thymol als schwächste Phenole reagieren neutral, ihre Affinitätskonstanten sind nicht durch Leitfähigkeit bestimmbar: Phenol reagiert sauer und hat eine zwar sehr kleine, aber doch bestimmbare Konstante; Parabromphenol ist bekanntlich noch saurer.

Die Hydrolyse der Natriumsalze zeigt natürlich die umgekehrte Reihenfolge, da die Hydrolyse um so grösser ist, je schwächer das betreffende Phenol. Schätzt man dieselben aus der Zunahme der Leitfähigkeit von v_{32} bis v_{1024} so ergiebt sich[1]):

Δ 1024−32 für Thymolnatrium	55,3
Phenolnatrium	28,2
Parachlorphenolnatrium . .	16,7.

Die quantitativ durch die Verseifung mit Methylacetat bestimmte Hydrolyse ergiebt bei

Phenolnatrium bei v_{32}[2])	6,0%
Parachlorphenolnatrium v_{32} . . .	2,9%.

Die Parallele zwischen der Tendenz zur Bildung der Ammonsalze und der Stärke der Phenole ist deshalb ausführlicher nachgewiesen worden, weil beim sogen. Oxyazobenzol diese Parallele nicht vorhanden ist.

Sogen. Oxyazobenzol absorbiert bei 18° rund 20% Ammoniak, wäre also zwischen Phenol und Brom-

[1]) Hantzsch, Charakteristik schwacher Säuren. Berl. Ber. 32/3077.
[2]) Walker und Shields, Zeitschr. für phys. Chem. 32/1037. Hantzsch und Farmer Berl. Ber. 32/3082.

phenol zu rangieren. Trotzdem rangiert die Hydrolyse des Oxyazobenzolnatriums nicht zwischen der des Phenolnatriums und des Bromphenolnatriums. Denn nach Dr. R. C. Farmer beträgt die Hydrolyse des Oxyazobenzolnatriums bei 25° und v_{32} nur 0,32%, sie ist also ausserordentlich gering. Echte Oxyazobenzolsalze leiten sich also von einer stärkeren Säure ab. Dieser Widerspruch ist natürlich nur durch die von Hantzsch vertretene Ansicht zu lösen, dass auch hier eine Pseudo-Säure (oder ein „Pseudo-Phenol") vorliegt, dass also sogen. freies Oxyazobenzol vielmehr Chinonhydrazon $O:C_6H_4:N\cdot N\,HC_6H_5$ ist.

Die erhebliche Absorption von Ammoniak könnte vielleicht ähnlich der Bindung von Wasser zu einem abnormen Hydrat[1]) $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!\rangle C_6H_4:N\cdot NH\cdot C_6H_4$ mit der Bildung eines analogen Ammoniak-Additionsproduktes $\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\!\!\rangle C_6H_4\cdot N:NH\cdot C_6H_5$ in Zusammenhang gebracht werden.

Die stereoisomeren Anisaldoxime, die ebenfalls nicht direkt als Ammonsalze fällbar sind, absorbieren das Ammoniak ebenso wie die echten Phenole proportional ihrer Stärke: das Antialdoxim $CH_3O\cdot C_6H_4-\underset{\underset{HO-N}{\|}}{C}-H$, dessen Natriumsalz nicht sehr stark hydrolysiert ist[2]), absorbiert bei 17°–18% Ammoniak, das Synaldoxim $CH_3O\cdot C_6H_4-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-H$ dessen Natriumsalz weitgehender hydrolysiert ist, absorbiert bei 19° nur 10,6% Ammoniak.

III. Isomere Ketone und Enole.

Die beiden Isomeren lassen sich sehr scharf und

[1]) Berl. Ber. 32/3095.
[2]) H. Goldschmidt, Berl. Ber. 29/2018.

einfach schon dadurch unterscheiden, dass die Enolformen unter gewissen Bedingungen stets — obgleich wegen ihrer schwach sauren Natur meist erst durch überschüssiges Ammoniak — als Ammonsalze, die isomeren Ketonformen dagegen unter gleichen Bedingungen nie gefällt werden.

Echtes Dibenzoylaceton und echter Diacetbernsteinsäureäther sind so indifferent, wie die oben beschriebenen Diketone; sie werden unter keinen Umständen als Ammonsalze gefällt.

Die Enolform des Dibenzoylacetons

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ C_6H_5 \cdot CO \end{matrix} \diagup\!\!\diagdown C(OH) : CH \cdot C_6H_5$$

wird dagegen in ätherischer Lösung, obgleich erst beim längeren Einleiten von Ammoniak als gelbes Ammonsalz ausgeschieden; denn der abgepresste Niederschlag entwickelt mit Natronlauge Ammoniak; er verliert allerdings das Ammoniak ziemlich rasch, sodass er nicht analysiert werden konnte; hierbei blieb das Enol vom Smp. 80—85° zurück. Auch unter reinem Äther verschwindet der Niederschlag unter Verlust des Ammoniaks, fällt aber dann beim Wiedereinleiten von Ammoniak von neuem aus. Mit der sehr schwach sauren Natur dieses Enols hängt wohl auch seine Nichtfällbarkeit aus Benzollösung, sowie die Thatsache zusammen, dass es beim Schütteln mit Benzol keine messbaren Mengen Ammoniak absorbiert; ein Verhalten, das auf Seite 17 erklärt worden ist.

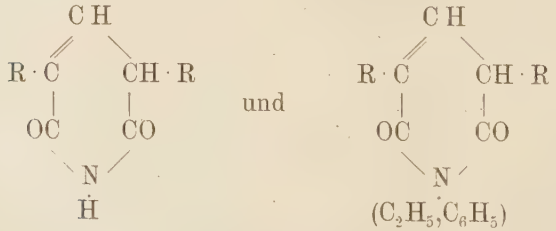
Die Enolformen des Diacetbernsteinsäureäthers sind bekanntlich sehr unbeständig und verwandeln sich langsam von selbst wieder in das Diketon; genau so verhalten sie sich gegen Ammoniak: beim Einleiten des Gases in die frisch bereitete Äther- oder Benzollösung des aus dem Natriumsalze gefällten Enols entsteht eine kräftige Fällung des Ammonsalzes,

die aber rasch verschwindet, auch wenn man länger Ammoniak einleitet. Ebenso ist die Ammoniakreaktion in der einige Zeit gestandenen Lösung des Enols verschwunden — in beiden Fällen natürlich, weil das Enol, selbst wenn es als Ammonsalz vorhanden ist, zuerst partiell in freies Enol übergeht und sich alsdann sehr rasch zu indifferentem Keton isomerisiert. In der Benzollösung tritt die Ammonsalzfällung nur unmittelbar nach ihrer Herstellung spurenweise auf; ganz entsprechend der von Knorr nachgewiesenen sehr raschen Ketisierung in Benzollösung.

Wie man hieraus sieht, lässt sich die Umwandlung von Enolen in Ketone auch mit der Ammoniakreaktion sehr gut verfolgen. Da letztere eine chemische Reaktion ist und die direkte Salzbildung der Enolform deutlich sichtbar macht, dürfte sie der Eisenchloridreaktion, deren Ursache ja noch nicht völlig erklärt ist, in manchen Fällen, namentlich zu Demonstrationszwecken, vorzuziehen sein.

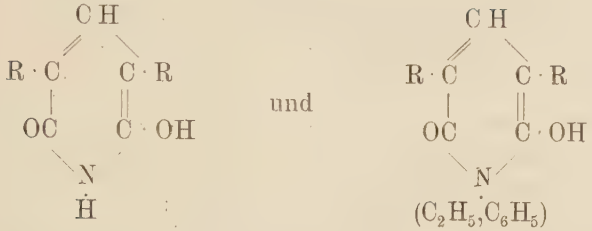
Die zwei Isomeren des Diketohydropyridindicarbonsäureäthers sowie die entsprechenden am Stickstoff aethylierten bezw. phenylierten Ester, die mir von Herrn Guthzeit freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, verhalten sich analog, geben aber wegen der stärker sauren Natur ihrer Enolformen beständigere Ammonsalze.

Alle drei Ketoformen ($R=COOC_2H_5$)



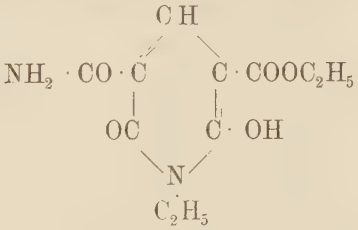
werden durch Ammoniak nicht gefällt;

alle drei Enolformen (R=$COOC_2H_5$)



und

werden durch Ammoniak in Äther oder Benzol sofort als Ammonsalze gefällt: die Enolform des nicht am Stickstoff substituierten Esters liefert trotz ihrer Schwerlöslichkeit in Äther und Benzol doch sofort das schon von Guthzeit beschriebene Ammonsalz; ebenso verhält sich die phenylierte Verbindung. Das analog erhaltene Ammonsalz des aethylierten Enols verliert viel leichter Ammoniak; es wurde auch konstatiert, dass das bei 83° schmelzende Enol bei längerem Einwirken des Ammoniaks schon bei gewöhnlicher Temperatur in ein bei 183—185° schmelzendes Produkt übergeht. Dasselbe erwies sich auf Grund einer Stickstoffbestimmung als das Mono-Amid des Esters.



$C_{11}H_{14}O_5N_2$ Ber.: N 11,03
Gef.: „ 10,42

Wie scharf man vermittels der Ammoniakreaktion kleine Mengen dieser Enole von den Ketonen trennen kann, ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

0,3 gr des normal Phenyldiketopyridindicarbonsäureäthers wurde mit 0,03 gr (10 %) seiner Enolform gemischt und in Äther gelöst. Das beim Einleiten von Ammoniak

ausgefallene Ammonsalz der Enolform wog nach dem Abfiltrieren 0,029 gr; also fällt das Enolsalz selbst bei Gegenwart von 90 % Keton fast vollständig aus.

Wurde 0,1 gr desselben Ketons mit 0,001 gr (1 %) seiner Enolform in 10 ccm Äther gelöst und nun Ammoniak eingeleitet, so trat immer noch eine sehr starke Trübung ein, die sich bald als Fällung zu Boden setzte. Es ist also 1 % Enol neben 99 % der Ketonform — sicher sogar noch weniger — durch die Ammoniakreaktion scharf nachzuweisen.

B. Verhalten von Körpern mit noch nicht (sicher) bekannter Konstitution gegen Ammoniak.

I. Tautomere Ketone und Enole, also Verbindungen, die nicht in zwei isomeren Formen bekannt sind, lassen mehr oder minder deutlich, manchmal sogar unzweideutig, durch die Ammoniakreaktion erkennen, ob sie Ketone oder Enole sind. Es lässt sich sogar bisweilen die labile Enolform als äusserst veränderliche Verbindung nachweisen, wenn man den Ester aus dem Natriumsalz in Freiheit setzt. Dies gilt mit Sicherheit für den sogen. Phloroglucintricarbonsäureester, den Triketohexamethylentricarbonsäureäther $C_6H_3O_3(COOC_2H_5)_3$.

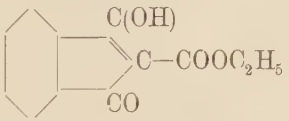
Dieses Condensationsprodukt des Malonsäureäthers ist an sich absolut indifferent gegen Ammoniak und fixiert auch im Verteilungsapparat keine Spur Ammoniak, kann also kein Phenol sein, da selbst die schwächsten Phenole erhebliche Mengen von Ammoniak binden, und der echte Phloroglucintricarbonsäureäther sogar ein stark saures Phenol sein müsste. Der Ester ist demnach ein reines Keton, also Triketohexamethylentricarbonsäureäther. Die isomere Enolform lässt sich vorübergehend folgendermassen nachweisen: Der Ester wird in 3 Mol. Natronlauge unter Kühlung gelöst, im Kältegemisch mit 3 Mol. stark gekühlter Salzsäure versetzt, und die Fällung sofort mit

Äther bei etwa — 15 aufgenommen. Leitet man jetzt Ammoniak ein, so entsteht momentan eine starke Fällung, die aber schon nach weniger als einer halben Minute wieder verschwindet und nun auch bei noch so langem Einleiten von Ammoniak nicht mehr entsteht; sie ist zweifellos das nicht isolierbare Ammonsalz des sich äusserst leicht ketisierenden echten Phloroglucintricarbonsäureäthers. Wählt man unter sonst gleichen Bedingungen Toluol als Lösungsmittel, so erhält man höchstens eine Trübung, niemals aber eine Ammonsalzfällung. Das Enol ketisiert sich also hier, wie in anderen Fällen in Benzol- oder Toluollösung rascher, als in ätherischer Lösung.

Man hat also:

Na-Salz des echten Phloroglucintricarbonsäureäthers	Phloroglucintricarbonsäureäther labil	Triketohexamethylentricarbonsäureäther, stabil
$C_6\begin{matrix}(ONa)_3\\(COOC_2H_5)_3\end{matrix}$	$C_6\begin{matrix}(OH)_3\\(COOC_2H_5)_3\end{matrix}$	$C_6H_3\begin{matrix}O_3\\(COOC_2H_5)_3\end{matrix}$

Sogen. Diketohydrindencarbonsäureester ist dagegen umgekehrt Oxy-Indoncarbonsäureäther



also ein Enol, und nicht ein Diketon. Denn der Ester giebt mit Ammoniak in allen Lösungsmitteln sofort eine Fällung des gelben Ammonsalzes; er hält ferner beim Schütteln mit Ammoniaktoluol 86 % Ammoniak zurück; da aber das ausfallende Ammonsalz an den Wänden des Scheidetrichters haftet und deshalb beim Abziehen des Toluols zum Teil zurückbleibt, wird sicher noch mehr — wahrscheinlich also alles Ammoniak absorbiert. Der Unterschied gegenüber dem sogen. Phloroglucintricarbonsäureäther, der gar kein Ammoniak fixiert, ist also der

denkbar grösste und nur durch constitutive Verschiedenheit beider Ester zu erklären.

Diketohydrinden selbst färbt sich in allen Lösungsmitteln und auch im Kältegemisch durch trockenes Ammoniak so rasch rot — unter Bildung von Bindon —, dass nicht entschieden werden konnte, ob es ein Keton oder ein Enol ist.

Acetessigester und Benzoylessigäther verhalten sich wie Ketone — doch erfordern die Versuche reine Ester, da die käuflichen Präparate stets von sauren Verunreinigungen begleitet werden, die mit Ammoniak reagieren und deshalb anfangs zu Irrtümern führten. Werden die Ester jedoch in die Natrium- beziehungsweise Kupferverbindungen übergeführt, und aus diesen vorsichtig bei 0° mit Säure regeneriert, so giebt Benzoylessigäther in Äther und Benzollösung mit Ammoniak gar keine Trübung; Acetessigäther anfangs ebensowenig, nur beim anhaltenden Einleiten, also bei starkem Ammoniakgehalt der Lösung, bildet sich langsam das bekannte Ammoniakadditionsprodukt (ähnlich wie aus Aldehyd beim stärkeren Überschuss von Ammoniak Aldehydammoniak entsteht). Beim Schüttelversuch hielt Acetessigäther nur 1—2 %, also sehr wenig Ammoniak zurück, wohl nur infolge von nicht vollständig zu entfernenden Verunreinigungen oder neu gebildeter Verseifungsprodukte.

β Ketohexamethylencarbonsäureäther und dessen Methylderivat, die mir von Herrn Dr. Dieckmann freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, verhalten sich, entsprechend den Resultaten ihres Entdeckers[1]) weit mehr wie Enole. Sie werden aus ätherischer Lösung ähnlich wie die Enolformen des Dibenzoylacetons bei längerem Einleiten gefällt, nicht aber aus Benzol — oder Chloroformlösung, wohl weil die sehr unbeständigen Am-

[1]) Ann. d. Chem. 317,52.

monszeal sich in diesen beiden Flüssigkeiten lösen. Ein bestimmter Schluss auf die Konstitution lässt sich aus diesem Verhalten gegen Ammoniak natürlich nicht ziehen.

Oxalessigäther, durch das Kupfersalz gereinigt, wird unter allen Bedingungen rasch als das schon von W. Wislicenus[1]) beschriebene Ammonsalz gefällt, das in reinem Zustande auch rein weiss (nicht gelb) ist.

In Toluollösung fixiert der Oxalessigäther bei 18° zufolge des Schüttelversuchs mit 1 Mol. Ammoniak ca. 8 % des letzteren, verhält sich also wie ein Phenol und dürfte deshalb wohl mindestens partiell als Oxyfumarsäureäther $COOC_2H_5 \cdot C(OH):CH \cdot COOC_2H_5$ bestehen.

Ammoniakadditionsprodukte von Metall-Verbindungen der β-Ketonsäureäther.

Dieselben entstehen sehr leicht; sie enthalten 1 Mol. Ammoniak, das sie aber äusserst leicht wieder verlieren.

Ammoniak-Kupferacetessigäther $CH_3 \cdot CO \cdot CH\,cu \cdot COOC_2H_5, H_3N$.

Eine Benzollösung von reinem Kupferacetessigäther wird durch wenig Ammoniak kaum verändert; bei weiterem Einleiten wird die dunkelgrüne Lösung heller und scheidet schliesslich in reichlicher Menge ein hellgrünes krystallinisches Pulver ab, das sich in Wasser leicht löst und durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt wird. Das Ammoniak entweicht so rapid an der Luft, dass die Verbindung sich nach etwa $^1/_4$ Stunde in reinen Kupferacetessigäther zurückverwandelt; deshalb musste die Ammoniakbestimmung des rasch abgepressten Produktes erheblich zu niedrig ausfallen.

Ber. für obige Formel NH_3 9,60 .
Gef. „ 6,41 . 5,96 . 7,01 .

Kupferacetessigäther nimmt im Ammoniakstrom nicht

[1]) Berl. Ber. 28/788.

merklich am Gewicht zu; im Schüttelapparat hält er rund 6 % Ammoniak zurück.

Nickelacetessigäther giebt analog eine grüne Ammoniakverbindung von ähnlicher Unbeständigkeit.

Ammoniak-Kupferbenzoylessigäther $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHcu \cdot COOC_2H_5.NH_3$ ist dem Derivat des Acetessigäthers sehr ähnlich, aber etwas beständiger.

Ber.: für obige Formel NH_3 7,18 .
Gef.: „ 6,50 . 6,98 .

Ammoniak-Kupferoxalessigäther $COOC_2H_5 \cdot CO \cdot CHcu \cdot COOC_2H_5.NH_3$ entsteht beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische oder benzolische Lösung von Kupferoxalessigäther als grüner Niederschlag, der etwas beständiger als der Ammoniakkupferacetessigester ist.

Ber.: für obige Formel NH_3 7.22 .
Gef.: „ 6,14 . 6,00 .

Acetylaceton verhält sich wie ein Enol, da es ähnlich der Enolform des Dibenzoylacetons in ätherischer Lösung durch Ammoniak erst langsam, dann aber fast vollständig gefällt wird. Dieses Ammonsalz ist, wohl unter Dissociation in seine Komponenten in Toluol löslich, weshalb natürlich in Toluollösung keine Fällung entsteht.

Chinonhydrodicarbonsäureäther (resp. Dioxyterephtalsäureäther) wird nicht durch Ammoniak gefällt und absorbiert auch kein Ammoniak in Benzollösung was nicht zu Gunsten der Phenolformel spricht.

α-Phenylhydrazon des Diketobutyrolaktons, das ich Herrn L. Wolff[1]) verdanke, und das nach dessen Versuchen eine Pseudosäure ist, ist leider in Äther, Benzol und Chloroform so schwer löslich, dass es mit Ammoniak nur eine minimale, nicht isolierbare Fällung giebt.

[1]) Chem. Centralbl. 1900 Bd. II. 577.

Dass auch zwischen Aldehyden und Oxymethylenverbindungen die Ammoniakreaktion erwartungsgemäss verläuft, geht, zufolge der Versuche des Herrn Pohl aus dem Unterschiede des Verhaltens zwischen Oxymethylencampher und dessen Bromderivat hervor. Ersterer ist ein Enol und giebt deshalb mit Ammoniak in Benzol- und Ätherlösung ein Ammonsalz, letzteres ist ein Aldehyd und giebt deshalb, obgleich durch den Eintritt des Broms der saure Charakter der Verbindung, wenn sie ein Enol wäre, gesteigert werden sollte, unter gleichen Bedingungen keine Fällung.

Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse erscheint es auch höchst wahrscheinlich, dass die von Biltz als Triphenylvinylalkohol $(C_6H_5)_2C{:}C(OH) \cdot C_6H_5$ angesehene Verbindung doch das isomere Keton $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ ist, da es mit Ammoniak keine Fällung giebt und auch so gut, wie kein Ammoniak (ca. 0,5 %) im Verteilungsapparat absorbiert. Denn die von Biltz ausgeführten Reaktionen, die langsam und erst beim Erhitzen verlaufen, zeigen streng genommen doch nur, dass der Körper bei höherer Temperatur ziemlich leicht in Derivate dieses Triphenylvinylalkohols übergeht; dass aber die Substanz an sich ein Enol ist, wird dadurch unwahrscheinlich, dass sie ausser der Indifferenz gegen Ammoniak auch die übrigen typischen Reaktionen der Hydroxyl-Verbindungen nicht zeigt; Phosphorchloride und namentlich Acetylchlorid, die auf Alkohole und Phenole unter Entwicklung von Chlorwasserstoff sehr leicht einwirken, lassen den sogen. Triphenylvinylalkohol selbst bei gelindem Erwärmen unverändert.

II. Säureamide.

1. Einfache Säureamide. Echte Carbonsäureamide wie Benzamid, und echte Sulfonsäureamide wie Benzolsulfonsäureamid sind gegen Ammoniak indifferent,

auch in ätherischer Lösung. Die Ammonsalze sind freilich, auch bei Anwesenheit dissociierend wirkender Lösungsmittel nicht darstellbar. Beim Schütteln mit Ammoniaktoluol wird kein Ammoniak zurückgehalten. Dass sie Pseudosäuren sind, mit sehr geringer Tendenz, in die Salze der echten Säure, der Isoamide, überzugehen, ist daher nur aus den Verhältnissen bei den folgenden Verbindungen zu schliessen.

2. Bromamide und Chloramide sind nachweislich Pseudo-Säuren gemäss den Formeln:

freie Bromamide bezw. Chloramide

Salze der Brom- bezw. Chlor-Isoamide.

Dieser Nachweis wurde sowohl durch die Ammoniakreaktion als auch auf elektrochemischen Wege geliefert.

Acetmonobromamid ist nach den sehr allgemein gehaltenen Angaben von A. W. Hofmann nur recht schwierig, auch kaum aus dem bequemer darstellbaren Acetdibromamid durch Umsetzen mit Acetamid zu erhalten; sehr bequem aber nach einer inzwischen publizierten Methode von R. Behrend und H. Schreiber[1]), für deren Mitteilung ich hiermit den Autoren bestens danke.

Völlig reines Bromamid krystallisiert mit 1 Mol. Wasser und schmilzt alsdann zwischen 70—80°, wird aber im Exsiccator langsam, rascher im Luftbade bei etwa 40° wasserfrei und schmilzt dann scharf bei 108°.

Das Wasser ist jedenfalls chemisch gebunden, die Pseudo-Säure bildet als Verbindungsglied zwischen dem echten Amid und dem Iso-Amid ein abnormes Hydrat.

Die Reinheit dieses Hydrates wurde durch Analyse bestätigt:

Ber.:	Br	51,28		H_2O	11,56	
Gef.:	„	52,03	52,07	„	11,24	11,44

[1]) Ann. Chem. 318, 371.

Acetbromamid ist bekanntlich besonders im feuchten Zustande und in Lösung sehr zersetzlich. Hierbei krystallisieren namentlich leicht beim Verdampfen der ätherischen Lösung an der Luft aus der braunen Mutterlauge farblose Nadeln von Smp. 138° und saurer Reaktion aus. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther, nicht hygroskopisch und lassen sich unverändert umkrystallisieren. Sie erweisen sich nach unten stehender Analyse als:

Bromwasserstoffsaures Acetamid $(CH_3 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ HBr.

Ber.:	C	24,12	H	5,58	N	14,07	Br. 40,20
Gef.:	„	22,96	„	5,95	„	13,87	„ 41,53

Diese Auffassung wird durch die Spaltungsprodukte erwiesen: Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt sich die berechnete Menge Ammoniak:

Ber.: für 2 Mol. NH_3 N 14,07. Gef.: N 14,00.

Beim Kochen mit Mineralsäuren entwickelt sich Essigsäure; beim Schütteln bezw. Kochen mit Silberoxyd wird unter Ammoniakentwicklung Silberacetat gebildet. Vor allem aber erhält man dieselben Krystalle vom Smp. 138° beim Eindunsten von 2 Mol. Acetamid mit 1 Mol. Bromwasserstoffsäure im Exsiccator.

Acetbromamid und Ammoniak zerstören sich bekanntlich sehr leicht unter explosionsartiger Erscheinung, wenn man Ammoniak über festes Bromamid leitet oder auch Ammoniak zu der wässrigen Lösung des Bromamids selbst bei guter Kühlung hinzufügt. In anderen Lösungsmitteln zeigt sich dagegen sehr scharf, dass das Bromamid indirekt ein Ammonsalz bildet, also eine Pseudosäure ist. In indifferenten Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Benzol, übt das Ammoniak gar keine Wirkung aus — es entsteht keine Fällung. Leitet man dagegen in die ätherische Lösung des Bromamids in Kältegemisch Am-

moniak ein, so bildet sich, jedoch auch nicht momentan, sondern nach einigen Sekunden ein weisser, flockiger Niederschlag, das freilich äusserst zersetzliche Ammonsalz $CH_3 \cdot C\begin{matrix}\diagup ONH_4 \\ \diagdown N \cdot Br\end{matrix}$. Dasselbe wird schon unter der Fällungsflüssigkeit durch überschüssiges Ammoniak zerstört, denn, wenn man zuviel Ammoniak einleitet, löst sich das Salz wieder; nach einiger Zeit erscheint allerdings eine neue Fällung, die jedoch reines Bromammonium ist.

Das zuerst ausgefallene Salz lässt sich bei raschem Arbeiten in der Kälte absaugen und mit kaltem Äther auswaschen; beim Trocknen auf der Thonplatte explodierte es jedoch regelmässig selbst bei 0° unter Verwandlung in Bromammonium. Dass es die obige Formel besitzt, ist daher nicht durch Analyse, aber doch durch sein Verhalten fest zu stellen. Es entwickelt mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak und macht aus Jodkalium Jod frei. Die kalte wässrige Lösung ist etwas beständiger; zersetzt sich aber auch schon bei Handwärme unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

Dasselbe Ammonsalz entsteht auch in wässriger Lösung, wenn man konzentrierte Lösungen von Chlorammonium und Acetbromamidnatrium, das natürlich das Isoamidsalz $CH_3 \cdot C\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown N \cdot Br\end{matrix}$ ist, unter 0° zusammenbringt. Auch diese Lösung entwickelt nicht in der Kälte, sondern erst bei gelindem Erwärmen Stickstoff.

Bemerkenswert ist, wie hieraus hervorgeht, dass die echte Säure, das Brom-Isoamid $CH \cdot C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown N \cdot Br\end{matrix}$, oder richtiger deren Ionen gegen Ammoniak viel unempfindlicher sind, als das freie Bromamid $CH_3 \cdot C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NH \cdot Br\end{matrix}$, was wohl mit der konstitutiven Verschiedenheit beider Zustände zusammenhängt.

Elektrisches Verhalten des Acetbromamids und seiner Salze.

Bei der leichten, spontan beginnenden und rasch fortschreitenden Zersetzung des Acetbromamids in Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff ist es unmöglich, eine ganz reine Lösung zu erhalten. Auch die aus reinstem Bromamid frisch bereiteten Lösungen reagieren stets sauer und werden beim Stehen auch bei 0° immer saurer. Frisch bereitete Lösungen des krystallwasserhaltigen Bromamids bleiben mit Silbernitrat klar, geben aber doch langsam und in zunehmender Menge beim Stehen eine Fällung von Bromsilber. Diese Verhältnisse mussten bei der Leitfähigkeitsbestimmung in Betracht gezogen werden: es wurden nur frisch bereitete Lösungen der sorgfältigst gereinigten Präparate gemessen. Alsdann zeigte sich stets eine sehr geringe, aber mit der Zeit ebenfalls rasch zunehmende Leitfähigkeit, sowohl bei 25°, als auch bei 0°. Anfangs sind die Werte sehr klein und gehen ausserdem umsomehr zurück, je mehr man das Präparat durch Umkrystallisieren aus Benzol reinigt, ohne jedoch unter einem Minimalwert zu sinken. Es ergab sich z. B. für ein nur einmal gereinigtes Bromamid bei v_{16} und 25°: μ sofort = 0,294; nach einer Minute μ = 0,319. Das wiederholt aus Benzol umkrystallisierte Bromamid ergab bei v_{16} und 25°

	sofort	1 Min.	2 Min.	4 Min.	5 Min.
μ	0,151	0,161	0,178	0,190	0,193

Bei 0° verläuft die Zersetzung zwar langsamer, ist aber auch noch deutlich zu verfolgen. Es ergab sich bei v_{32}

	sofort	1 Min.	2 Min.
μ	0,210	0,218	0,222

Die geringe Leitfähigkeit wird also auf die beim Lösungsvorgang oder schon bei der Isolierung des Bromamids vor sich gehenden Zersetzung, also auf die Bildung von

Bromwasserstoffsäure zurückzuführen sein. Deren Menge muss anfangs sehr gering sein, da die betreffenden Lösungen Silbernitrat noch nicht trüben; dass hierin kein Widerspruch liegt, wurde dadurch erwiesen, dass eine Bromwasserstofflösung von v_{1000} fast dieselbe Leitfähigkeit und ebenso mit Silbernitrat keine sofortige Fällung ergab, genau wie eine Lösung von Acetbromamid bei v_{32}.

Dass die gefundenen sehr kleinen Leitfähigkeitswerte nicht dem Bromamid zukommen, wird beim Chloramid eingehender nachgewiesen werden, geht aber auch schon daraus hervor, dass sich aus den bei steigender Verdünnung und für verschiedene Präparate gefundene Zahlen gar keine Konstanten, sondern stets wechselnde Werte ergaben, die um so kleiner werden, je reiner das angewandte Bromamid ist. So berechnete sich aus obigen Werten:

v	8	16	32
μ	0,186	0,294	0,401
K	0,0000032	0,0000041	0,0000038

Aus den viel kleineren μ-Werten des reinsten Präparates bei v_{16} und μ 0,151 ergab sich natürlich eine noch kleinere Konstante K=0,00000108.

Aber selbst wenn man die sicher immer noch zu grosse Affinitätskonstante K 0,00000108 dem Bromamid zuerteilen würde, so würde sich aus derselben eine merkliche Hydrolyse (X) des Natriumsalzes nach der von Walker auch für sehr schwache Säuren als richtig erwiesenen Arrhenius'schen Gleichung

$$\frac{X^2}{(1-X)v} = \frac{(1{,}09 \cdot 10^{-7})^2}{K}$$

ergeben, nämlich zu 0,16 % bei v_{16}.

Acetbromamidnatrium oder richtiger Isoacetbromamidnatrium sollte also erheblich hydrolysiert sein.

Thatsächlich ist es aber nur sehr wenig hydrolysiert. Denn obgleich sich die Hydrolyse leider nicht quantitativ durch Verseifungsgeschwindigkeit von Estern bestimmen lässt, weil das Salz viel zu zersetzlich ist, so zeigt es doch fast die Eigenschaften eines Neutralsalzes. Die Leitfähigkeit wächst mit steigender Verdünnung fast in normaler Weise, denn der Wert Δ 1024—32 ist ebenfalls fast normal.

Leitfähigkeit bei 25°

v	32	64	128	256	512	1024
μ	68,2	70,2	72,4	74,5	76,8	80,0

Δ 1024—32=11,8.

Auch diese Messungen müssen rasch vorgenommen werden, da die Leitfähigkeit (wohl durch Bildung von Bromnatrium) beim Stehen merklich zunimmt.

Gegen Lakmus reagiert das Salz allerdings schwach alkalisch, aber mit Phenolphtaleïn kann Acetbromamid mit 1 Mol. Natronlauge bei vorsichtigem Arbeiten auf den neutralen Punkt titriert werden (Gef.: 0,0178 gr NaOH, Ber.: 0,180 gr NaOH).

Versuche, das dem Natriumsalz zu Grunde liegende Isobromamid $CH_3 \cdot C(OH):NBr$, wenigstens vorübergehend in dem System

$$2\,CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup ONa \\ \diagdown N \cdot Br \end{matrix} + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown N \cdot Br \end{matrix}$$

durch allmählichen Rückgang der Leitfähigkeit nachzuweisen, waren erfolglos. Die Werte waren nur um sehr wenig höher, als die des Natriumsulfats und gingen mit der Zeit nicht zurück. Der kleine Mehrbetrag entsprach fast genau der Leitfähigkeit des bereits etwas zersetzten Bromamids. Die Isomerisation des Isoamids zum echten Amid $CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown N \cdot Br \end{matrix} \longrightarrow CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown NHBr \end{matrix}$ erfolgt also unmessbar rasch.

Acetchloramid ist nach A. W. Hofmann's Angaben ebenso schwer zu erhalten, als das Bromamid; relativ gute Ausbeute giebt folgendes Verfahren:

In eine Lösung von 5 gr Acetamid und 4,75 gr Kali in 5 gr Wasser wird im Kältegemisch unter Umrühren 6 gr Chlor eingeleitet; alsdann lässt man etwa 10 Min. bei 0° stehen, trocknet den ausgeschiedenen Krystallbrei auf Thonplatten und erhält durch Umkrystallisieren aus warmen Benzol das Chloramid als Krystalle vom Smp. 110°.

Der Chlorgehalt kann durch Titration mit Natriumthiosulfat und Jodkalium unter Ansäuern mit verdünnter Salzsäure bestimmt werden, jedoch muss man das Chloramid rasch in kalter Jodkaliumlösung lösen, sofort mit verd. Salzsäure ansäuern und dann mit Thiosulfat das ausgeschiedene Jod titrieren; bei langsamem Arbeiten erhält man leicht etwas zu niedrige Werte (wie die erste der beiden folgenden Analysen zeigt).

Ber.:	Cl	37,97	
Gef.:	„	37,30	38,30

Acetchloramid verhält sich fast in jeder Beziehung wie das Bromamid. Es wird also durch Ammoniak nicht aus Benzol- oder Chloroformlösung, wohl aber aus ätherischer Lösung als Ammonsalz des Isoamids $CH_3 \cdot C(ONH_4):NCl$ gefällt. Wegen seiner Zersetzlichkeit musste man das Ammoniak vorsichtig unter guter Kühlung und unter Vermeidung eines Überschusses einleiten. Das Ammonsalz, das mit Silbernitrat anfangs kein Chlorsilber giebt, zersetzt sich zwar nicht, wie das Bromderivat in trockenem Zustande explosionsartig, giebt aber doch so rasch Chlorammonium, dass es ebenso wenig analysiert werden konnte; doch zeigte es alle der obigen Formel entsprechenden Eigenschaften.

So wenig übrigens völlig trockenes Ammoniak in Benzollösung, auch bei längerem Stehen unter Luftabschluss, mit dem Chloramid reagiert, so rasch bildet sich das Ammonsalz, wenn man in die Benzollösung einen Tropfen gew. Äther giebt oder sie auch nur an der Luft stehen lässt.

Die Hoffnung, dass das Chloramid in wässriger Lösung beständiger sein, also kleinere und konstantere Leitfähigkeitswerte geben würde, bestätigte sich nicht; es verhielt sich auch hier völlig wie das Bromamid und liess sich selbst durch sorgfältigstes fraktioniertes Fällen aus Chloroform mit Ligroin nicht von erheblich geringerer Leitfähigkeit als $\mu_{32} = 0{,}5$ bei 25° erhalten. Dass diese mit der Zeit steigenden Werte, trotz der nicht momentanen Fällbarkeit von Chlorsilber thatsächlich von Spuren Salzsäure herrühren, ($^1/_{1000}$ normal Salzsäure giebt mit Silbernitrat nicht sofort, $^1/_{2000}$ normal Salzsäure erst nach 10—12 Sekunden eine Trübung) ergiebt sich aus folgendem:

Die Leitfähigkeit einer sehr verdünnten Salzsäure wurde von v_{2000}—v_{16000} bestimmt, und die Werte bei noch höherer Verdünnung nach Kohlrausch[1]) extrapoliert. Aus der graphischen Darstellung ergiebt sich alsdann, dass die spec. Leitfähigkeit des Acetchloramids bei v_{32} der einer verdünnten Salzsäure von etwa v_{20000} entspricht. Die Leitfähigkeitszahlen des Acetchloramids bei doppelter bis vierfacher Verdünnung (v_{64} bis v_{128}) geben hierbei Punkte, die denen dieser äusserst verdünnten Salzsäure von entsprechend doppelter bis vierfacher Verdünnung sehr nahe liegen. Nur fällt die Kurve der Leitfähigkeit des Chloramids bei steigender Verdünnung nicht ganz so rasch, wie die der Salzsäure, weil durch die Selbstzersetzung des Chloramids die Menge Salzsäure in einer solchen Lösung vermehrt wird. Daraus geht hervor, dass

[1]) Ann. d. Thys. 26/161.

mit der Leitfähigkeit des Chloramids thatsächlich nur die einer sehr verdünnten Salzsäure bestimmt worden ist.

Phenylacetbromamid, nach Hoogeworf und van Dorp[1]) aus Phenylacetamid (letzteres nach Purgotti[2]) aus Benzylcyanid) erhalten, wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt, schmolz bei 123—125° und zersetzte sich beim Aufbewahren, besonders an der Luft langsam von selbst. Die rasch auszuführenden titrimetrischen Brombestimmungen (Lösen in Kalilauge, Zusatz von Jodkalium, ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und titrieren des ausgeschiedenen Jods) ergaben folgende Resultate:

Ber.: für obige Formel	Br	37,38	
Gef.:	„	36,80	37,05

Auch dieses phenylierte Acetbromamid verhält sich gegen Ammoniak im wesentlichen wie Acetbromamid selbst; auch ist das nur aus ätherischer Lösung erhältliche Ammonsalz nicht beständiger. Hervorzuheben ist nur, dass die Fällung aus ätherischer Lösung beim Einleiten von Ammoniak nicht sofort auftrat, wie zufolge vergleichender Versuche mit echten Säuren unter gleichen Bedingungen konstatiert wurde. Erst nach 10—15 Sek. zeigte sich eine Trübung, erst nach zwei Minuten ein deutlicher Niederschlag, woraus deutlich hervorgeht, dass die unter Isomerisation vor sich gehende indirekte Salzbildung der Pseudosäure

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix}O\\ NH \cdot Br\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix}ONH_4\\ N \cdot Br\end{matrix}$$

im Gegensatz zur direkten Addition von Ammoniak an echte Säuren eine merkliche Zeit erfordert.

Auch bei der Rückbildung des Bromamids aus dem Natriumsalz des Isobromamids durch Säure beobachtet man eine eigentümliche Erscheinung, die sich nur durch

[1]) Rec. trav. chim 6/384.
[2]) Gaz. Chim 20/173-593.

vorübergehende Bildung des freien Isoamids erklären lässt:

Die alkalisch reagierende Lösung von 1 Mol. Phenylacetbromamid in 1 Mol. Natronlauge wird durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure mit Phenolphtalein als Indicator vorübergehend sauer, die saure Reaktion verschwindet aber ziemlich rasch, und schliesslich muss man die Gesamtmenge der Salzsäure hinzufügen, bis die saure Reaktion dauernd erhalten bleibt. Es ist also hier ein abnormes Neutralisationsphänomen angedeutet:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown N \cdot Br\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NH \cdot Br\end{matrix}$$

sauer, labil — neutral, stabil.

Trotzdem lässt sich das aus seinen Salzen zuerst gebildete saure Isobromamid nicht in fester Form isolieren; denn konzentrierte Lösungen des Natriumsalzes scheiden, auch unter Kühlung, beim Ansäuern nur das ursprüngliche Bromamid vom Smp. 123—125° ab.

Benzbromamid $C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot Br$ ist noch schwieriger rein zu erhalten; auch ergab die Titration des Bromamids, wohl wegen seines leichten Überganges in Brombenzamid $C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH_2$ anfangs unbefriedigende Resultate, bis folgendermassen verfahren wurde: das Bromamid wurde im Scheidetrichter in Chloroform gelöst, sofort wässrige schweflige Säure zugesetzt, wiederholt ausgeschüttelt, und das Brom in der wässrigen Schicht nach Wegkochen der überschüssigen schwefligen Säure nach Volhard titriert.

Ber.: für obige Formel	Br	40,0	
Gef.:	„	39,73	39,39

Es verhält sich gegen Ammoniak genau wie die anderen Bromamide als Pseudosäure.

Zusammenfassung:

Bromamide $R \cdot CO \cdot NH \cdot Br$ und Chloramide $R \cdot CO \cdot NH \cdot Cl$ sind Pseudosäuren ohne Ionisations-Isomerie, da sie in wässriger Lösung an sich nicht leiten, also äusserst

schwache Säuren ohne bestimmbare Affinitätskonstante sind. Ihre Salze sind Isobrom- bezw. Isochloramidsalze $R \cdot C(OMe) : N \cdot Br$; dieselben sind sehr wenig hydrolytisch gespalten; die freien Isoamide, deren Existenz nur in einem Falle (beim Phenylacetbromamid) vorübergehend angedeutet ist, sind also erheblich stärkere Säuren. Als Pseudo-Säuren ohne Ionisations-Isomerie bilden sie mit trockenem Ammoniak in indifferenten Lösungsmitteln keine Ammonsalze; wohl aber entstehen in isomerisierend wirkenden Lösungsmitteln (Äther) unter intramolekularer Umlagerung die Ammonsalze, welche, einmal entstanden, in Benzol unlöslich sind.

III. Cyanirte Säureamide oder Acylcyanamide.

Dass dieselben auch Pseudo-Säuren sind, zeigt sich am deutlichsten am Benzoylcyanamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CN$. Dasselbe wurde nach Drechsel's Vorschrift[1]) hergestellt, jedoch nicht vom Smp. 126°, sondern stets vom Smp. 143° erhalten, der zweifellos der richtige ist; denn das schön krystallisierende Silbersalz, das zufolge der Analyse rein war,

Ber.: Ag 42,46 Gef.: Ag 42,68

ergab mit der berechneten Menge Salzsäure zersetzt, ebenso wie das Natriumsalz, sofort ein scharf bei 143° schmelzendes Benzoylcyanamid. Die Reinheit wurde durch Stickstoffbestimmung erwiesen.

Ber.: N 19,18 Gef.: N 18,93

Das Cyanderivat ist in wässriger Lösung eine ziemlich starke Säure; wegen der Schmelzpunktsdifferenz wiederholte ich die Leitfähigkeitsbestimmung von Bader[2]) und fand etwas höhere Werte:

[1]) Jour. f. pr. Chem. 42/84.
[2]) Zeitsch. für phys. Chem. 1890. 307.

	v	88	176	352	704	1408	K
Bader	μ	117,0	151,5	189,9	227,4	263,1	0,186
Dollfus	μ	124,0	161,5	202,4	235,3	270,5	0,189
	K	0,210	0,200	0,190	0,172	0,172	

Die Konstante nimmt, wie Bader auch gefunden hat, langsam ab.

Trotzdem danach Benzoylcyanamid in wässriger Lösung eine Säure etwa von der Stärke der Malonsäure (K=0,17) ist, also sicher zum Teil in Form der Ionen der echten Säure vom Typus der Isoamide $C_6H_5 \cdot C\begin{matrix} O \cdot H \\ N \cdot CN \end{matrix}$ enthalten ist, trotzdem ferner derartige echte starke Säuren durch Ammoniak sofort unter allen Bedingungen Ammonsalze bilden, ist doch Benzoylcyanamid im undissociierten Zustande eine Pseudo-Säure zufolge seines Verhaltens gegen Ammoniak: In Benzol- oder Chloroformlösung entsteht durch Ammoniak nur eine sehr schwache Trübung, die so gering war, dass sie nach Filtrieren durch ein trockenes Filter nicht gewogen werden konnte. Das klare Filtrat trübt sich nach einigen Minuten wieder — wohl durch eine minimale Anziehung von Wasser und dadurch bewirkte Salzbildung; es enthält aber noch die Gesamtmenge der Pseudo-Säure unverändert. Das Ammonsalz entsteht auch in ätherischer Lösung nicht momentan, wird aber doch ziemlich rasch und total gefällt. Es ist ein äusserst beständiges Salz vom Smp. 187° und ist in Wasser leicht, aber in Benzol und Chloroform fast nicht löslich (trotzdem es in dieser Lösung nicht additiv entsteht). Die empirische Formel wurde von Drechsel festgestellt: zufolge seiner Entstehung besitzt es folgende Konstitution $C_6H_5 \cdot C\begin{matrix} O \cdot NH_4 \\ N \cdot CN \end{matrix}$

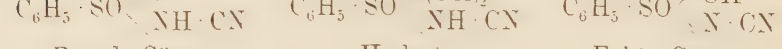
Acetylcyanamid: $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CN$, nach der Vorschrift von Martens[1]) dargestellt, verhält sich ganz ähnlich.

[1]) Jour. f. pr. Chem. 17/4.

Die in wässriger Lösung ziemlich starke Säure (K=0,015) wird durch Ammoniak in ätherischer Lösung langsam aber vollständig, dagegen in Chloroformlösung (in Benzol ist es unlöslich), abgesehen von einer schwachen Trübung nicht gefällt, trotzdem das Ammonsalz sehr beständig und in Chloroform unlöslich ist.

Cyanamidokohlensäureäther $COOC_2H_5 \cdot NH \cdot CN$ verhält sich ganz genau so: er bildet, trotzdem er in wässriger Lösung stärker als Benzoësäure ist, in Chloroformlösung ebenfalls kein Ammonsalz.

Benzolsulfoncyanamid $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CN$ krystallisiert nach Hinsberg mit 1 Mol. Wasser, das, wie ich bestätigte, ohne Zersetzung nicht zu entfernen ist und deshalb den Bedingungen für die Ammoniakreaktion — Ausschluss von Wasser — nicht genügt. Das Wasser ist zweifellos Konstitutionswasser; es liegt ein „abnormes Hydrat" vor, oder mit anderen Worten ein Zwischenprodukt zwischen der echten Säure und der Pseudo-Säure.



Pseudo-Säure — Hydrat — Echte Säure

Zusammenfassung:

Cyanirte Säureamide sind wie die Bromamide Pseudo-Säuren, da sie gegen Ammoniak an sich indifferent sind; sie besitzen aber eine grössere Tendenz, in echte Säuren überzugehen, da sie schon in wässriger Lösung partiell zu den Ionen der echten Säure isomerisiert werden (Ionisations-Isomerie). Die Indifferenz der Acyl-Cyanamide gegen Ammoniak ist deshalb besonders frappant, weil sie in wässriger Lösung starke Säuren, und die aus ihnen gebildeten Ammonsalze sehr beständig und in organischen Flüssigkeiten unlöslich sind. Die Ammonsalze müssten sich danach unbedingt direkt bilden, wenn die freien

Wasserstoffverbindungen und die zugehörigen Ammonsalze nicht konstitutiv verschieden wären.

Es bestehen also folgende Verhältnisse:

Freie H-Verbindung (Pseudo-Säure) $R \cdot C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH \cdot CN \end{matrix}$
(fest; undissociiert)

wässrige Lösung:

$R \cdot C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH \cdot CN \end{matrix}$ bezw. $R \cdot C \begin{matrix} \diagup (OH)_2 \\ \diagdown NH \cdot CN \end{matrix}$ $\rightleftarrows$ $R \cdot C \begin{matrix} \diagup O'+H' \\ \diagdown NH \cdot CN \end{matrix}$
Gleichgewicht

Alkalisalze: $R \cdot C \begin{matrix} \diagup OMe \\ \diagdown NH \cdot CN \end{matrix}$

IV. Nitro- und Isonitrokörper.

Dass echte Nitrokörper mit Ammoniak nicht, wohl aber Isonitrokörper direkt aus Äther oder Benzol als Ammonsalze gefällt werden, ist bereits bekannt. Sehr scharf lässt sich diese für die Bedeutung der Ammoniakreaktion fundamentale Thatsache vermittels des Verteilungsapparates zeigen: Die Verteilung des Ammoniaks zwischen Benzol und Luft wird durch Zusatz von echten Phenylnitromethan gar nicht geändert; durch Zusatz von 1 Molekul Isonitrophenylmethan — es wurde das beständigere Parabromderivat $BrC_6H_4 \cdot CH:NO \cdot OH$ verwandt — ist in der Luft gar kein Ammoniak mehr nachzuweisen, es ist vollständig als Ammonsalz fixiert.

Mit der Ammoniakreaktion lässt sich auch bestimmen, ob Nitrokörper, die ähnlich den cyanierten Säureamiden, nur in einer Form bestehen, und in wässriger Lösung erheblich dissociiert sind, als solche dem Nitro- oder Isonitrotypus entsprechen, was bisher unentschieden blieb.

Nitroacetophenon besteht bekanntlich nur in einer Form und ist in wässriger Lösung eine ziemlich starke Säure. Es giebt auch in ätherischer Lösung sehr rasch ein Ammonsalz; allein, da die Fällung in Benzollösung nur langsam eintritt, und erst nach einiger Zeit vollständig wird, trotzdem das einmal gebildete Ammonsalz

in Benzol ganz unlöslich ist, wird dadurch das Nitroacetophenon doch mit Sicherheit als ein echter Nitrokörper $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$ erkannt, der sich nur durch eine besonders grosse Tendenz zur Ionisationsisomerie auszeichnet, also in wässriger Lösung analog den cyanirten Säureamiden partiell in die Ionen des Isonitrokörpers übergeht, und daher auch durch Ammoniak in ätherischer Lösung sehr rasch isomerisiert wird.

Für Nitroaceton, das leider zur Untersuchung nicht vorlag, dürfte dasselbe gelten.

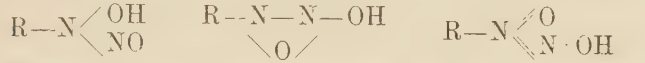
Dinitroaethan und Trinitromethan (Nitroform) lassen zwar schon dadurch, dass sie an sich farblos, ihre Salze und Ionen aber gelb sind, erkennen, dass sie als solche echte Nitrokörper sind; wobei Dinitroaethan kaum merkliche, Nitroform äusserst starke Ionisationsisomerie zeigt.[1]) Die Ammoniakreaktion, die in ätherischer Lösung sofort zu den gut krystallisierten farbigen Ammonsalzen führt, lässt in scharf getrockneter Benzollösung erkennen, dass die Salzbildung doch nicht direkt eintritt. Aus einer solchen Dinitroaethanlösung wird in der Kälte primär ein gelbes Öl gefällt, das erst nach etwa 10 Minuten krystalliniseh wird; aus einer Nitroformlösung in Benzol (und sogar in absolutem Äther) entsteht durch absolut trockenes Ammoniak im Kältegemisch — was besonders scharf bei etwa —50 in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther zu beobachten ist — zuerst eine milchige Trübung, sodann ein gelbes Öl, das erst allmählich erstarrt. Es bilden sich also primär Ammoniakadditionsprodukte unbekannter Art und erst sekundär aus diesen die Ammonsalze der Isonitrokörper.

V. Nitramine und Isonitramine.

Nitramine $R \cdot N_2O_2H$ sind in wässriger Lösung bekanntlich Säuren, gleich den isomeren Nitrosophenylhy-

[1]) Berl. Ber. 32/628 und 32/607 618.

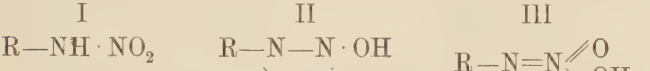
droxylaminen. Bei letzteren, die auch Isonitramine genannt werden, kommen bekanntlich die drei Formeln



in Betracht. Dieselben enthalten sämtlich Hydroxyle, sind also in jeder Form echte Säuren und geben deshalb auch, wie an der Benzollösung des Nitrosophenylhydroxylamins konstatiert wurde, direkt Ammonsalze.

Dagegen sind die Nitramine, für die drei Formeln

I II III



möglich sind, auffallenderweise gegen trocknes Ammoniak indifferent, also sicher in undissociiertem Zustande keine echten Hydroxylverbindungen, sondern gleich den echten Nitroparaffinen echte Nitramine von der Formel I. Sie verhalten sich im wesentlichen wie die cyanierten Säureamide:

Nitramide (Nitramine) sind also Pseudo-Säuren $R \cdot NH \cdot NO_2$, ihre Salze entsprechen einer der beiden Hydroxyl-Formeln II oder III $R \cdot N_2O \cdot OMe$, zwischen denen eine Entscheidung nicht getroffen werden kann. Trotzdem sie in wässriger Lösung Säuren von verschiedener Stärke sind, deren Affinitätskonstanten vom sehr schwachen Methylnitramin ($K=0{,}00007$ bei 25^0) bis zum starken Nitrourethan ($K=0{,}051$ bei 25^0) steigen, verhalten sie sich gegen Ammoniak doch im wesentlichen gleichartig.

Methylnitramin, Phenylnitramin. (Diazobenzolsäure), *p*-Nitrobenzylnitramin, Nitroharnstoff und Nitrourethan werden sämtlich in Äther fast momentan, in Benzol durch Ammoniak nicht, oder wenigstens nicht sofort gefällt; meist tritt jedoch langsam die Fällung des Ammonsalzes ein, und zwar meist, aber nicht immer, um so schneller, je grösser die Affinitätskonstante des betreffenden Nitramids in wässriger Lösung, je grösser also die Tendenz der

Pseudo-Säure zur Isomerisation ist. Die unter Isomerisation erfolgende indirekte Salzbildung

$$R \cdot NH{-}N\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O\end{matrix} + NH_3 \longrightarrow R \cdot N{=}N\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown ONH_4\end{matrix}$$

lässt sich also bisweilen mit dem Auge verfolgen. Vergleicht man gleich konzentrierte Lösungen, (0,02 gr in 10 ccm Lösungsmittel) so ergiebt: Methylnitramin (K = 0,00007 bei 25°) in Benzol- oder Chloroformlösung nur eine minimale, kaum zunehmende Trübung; Nitrobenzylnitramin $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ eine starke Trübung, die bald zur Fällung wird; Phenylnitramin (Diazobenzolsäure) (K = 0,00023[1]) verhält sich ähnlich; die langsame Bildung des Ammonsalzes in Benzol- oder Chloroformlösung ist von der sofortigen Ausscheidung aus ätherischer Lösung ebenso deutlich zu unterscheiden, als von der sofortigen Ausscheidung des Ammonsalzes einer etwa gleich starken aber echten Säure (z. B. Benzoësäure) in Benzol- oder Chloroformlösung. Nitroharnstoff (K = 0,007 bei 20°) verhält sich besonders deutlich als Pseudo-Säure: er giebt in Benzollösung überhaupt nicht das aus ätherischer Lösung fallende, in Benzol unlösliche Ammonsalz; auch Nitrourethan (K = 0,0483 bei 20°) ist, obgleich das stärkste Nitramin, doch durch trockenes Ammoniak kaum isomerisierbar; denn im Gegensatz zur sofortigen Ausscheidung, auch in sehr kalter ätherischer Lösung (bei —30 bis —50°) wird Nitrourethan in Benzollösung durch Ammoniak nicht einmal getrübt; erst beim Stehen scheiden sich namentlich an der Oberfläche — wohl durch Spuren von Wasser veranlasst — langsam die schönen, in Benzol unlöslichen Krystalle von Iso-Nitrourethan-Ammonium aus. Impfen mit festem Salz ist hier, wie in allen übrigen Fällen, ohne jeden Einfluss auf die Ausscheidegeschwindigkeit.

[1] Max Buchner, Dissertation Würzburg 1899.

Dass hierbei vor dem echten in Benzol unlöslichen Ammonsalz ein in Benzol lösliches Ammoniak-Additionsprodukt $COOC_2H_5 \cdot NH \cdot NO_2, NH_3$ gebildet wird, ergiebt überraschender Weise der Verteilungsversuch: Auf Zusatz von 1 Mol. Nitrourethan zur Toluollösung von 1 Mol. Ammoniak wird kein Ammoniak in der zur Verteilung dienenden Luft gefunden, es wurde so gut wie vollständig (96 %) in der Benzollösung zurückgehalten, die trotzdem nur Spuren von festen Nitrourethanammonium ausgeschieden hatte.

Nitramid ist in absolutem Äther, Benzol und Chloroform so schwer löslich, dass die Ammoniakreaktion in diesen äusserst verdünnten Lösungen nicht scharf zu beobachten war. Aus der durch Zusatz von etwas Alkohol hergestellten Lösung in wasserfreiem Äther fällt das sehr unbeständige Ammonsalz $N_2O_2 \cdot HNH_4$ als dichter weisser Niederschlag aus. Über die Formel des Nitramids lässt sich somit nichts bestimmtes aussagen. Sicher ist wohl nur, dass das Ammonsalz auf eine hydroxylhaltige Form zu beziehen ist; ob das freie Nitramid gleich seinen organischen Substitutionsprodukten seinen Namen entsprechend eine Pseudo-Säure ist, ist zwar wahrscheinlich, aber doch nicht, wie bei jenen, direkt bewiesen.

Camphenylnitramin $C_{10}H_{16}O_2N_2$ ist bekanntlich dadurch bemerkenswert, dass es in zwei isomeren Formen existiert.

Camphenylnitramin wird erstens nach Angeli[1]) durch Erwärmen von Campheroxim in Eisessig mit überschüssigem salpetrigsaurem Natrium, zweitens nach Tiemann[2]) durch Behandlung von Campheroxim in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge salpetrigsaurem Natrium und Schwefelsäure erhalten. Die letztere

[1]) Gaz. Chem. 1895 406/407.
[2]) Berl. Ber. 29/2807, 28/1080.

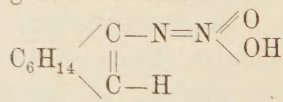
Verbindung ist von Tiemann als Pernitrosocampher bezeichnet worden, ist jedoch identisch mit Camphenylnitramin.

Aus seiner alkalischen Lösung wird das Nitramin zuerst vom Smp. 65—70° (unscharf) gefällt; es ist in diesem Zustande labil und wandelt sich beim Stehen in die zweite, stabilere Modifikation vom Smp. 39° um. Ersteres ist das direkt, letzteres das indirekt salzbildende Isomere. Das zeigt sich sehr deutlich durch das Verhalten gegen Ammoniak: Das primäre, höher schmelzende Nitramin giebt direkt, auch in Benzollösung eine starke Fällung des Ammonsalzes, welches in Wasser leicht löslich ist, mit Natronlauge Ammoniak entwickelt und durch Säuren dasselbe Nitramin vom Smp. 65—70° regeneriert. Das Ammonsalz $C_{10}H_{16}N_2O \cdot ONH_4$ selbst ist ziemlich unbeständig; lässt man z. B. die Fällung unter dem Äther einige Zeit stehen, so verschwindet sie wieder, und die Lösung hinterlässt beim Verdunsten das stabilere Nitramin vom Smp. 39°.

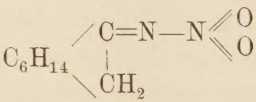
Analyse des rasch abgepressten Ammonsalzes:

$C_{10}H_{19}O_2O_3$	Ber.:	NH_3	7,93	
	Gef.:	„	8,34	8,21

Das stabile Nitramin, das schon in Natronlauge viel schwerer löslich ist, giebt in Ätherlösung gar kein Ammonsalz; ferner zeigen sich zwischen den beiden Isomeren genau dieselben Unterschiede, wie zwischen echten Nitrokörpern und Isonitrokörpern: Das in den Salzen bestehende, an sich labile Nitramin giebt die Eisenchloridreaktion; es reagiert, obgleich langsam mit Brom — kurz, es zeigt alle Reaktionen der Isonitrokörper. Das stabile Nitramin erscheint durch den Mangel dieser Reaktion als echter Nitrokörper. Darnach erhalten die beiden Modifikationen folgende Formeln:



labiles Nitramin
direkt salzbildend; echte Säure



stabiles Nitramin
nicht direkt salzbildend; Pseudo-Säure

In dem labilen Camphenylnitramin liegt also der erste isolierte Repräsentant einer den Nitraminen als Pseudo-Säuren zugehörigen echten Säure vor.

Ein Unterschied zwischen diesen Isomeren und den übrigen Nitraminen ist übrigens vorhanden: Denn die beiden isomeren Formen der gewöhnlichen Nitramine

$$R—N=N\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} \text{ und } R—NH\cdot NO_2$$

würden durch Verschiebung des beweglichen Wasserstoffatoms zwischen zwei unmittelbar verbundenen Atomen aus einander hervorgehen, während nach obige Formeln der zwei Camphenylnitramine der bewegliche Wasserstoff in weiterer Entfernung fixiert wird. Vielleicht hängt es mit diesem Unterschiede zusammen, dass nur dort, wo der letzten Bedingung genügt wird, die hydroxylhaltigen Nebenformen isolierbar sind.

Trimethylamin als Reagens auf Pseudo-Säuren an Stelle des Ammoniaks zu verwenden, schien deshalb in manchen Fällen zweckmässiger zu sein, weil dadurch jede sekundäre Wirkung durch Bildung von Anlagerungsprodukten vom Typus des Aldehydammoniaks ausgeschlossen wäre. Diese Erwartungen haben sich aber deshalb nicht erfüllt, weil sehr viele Trimethylammoniumsalze in Äther und auch in Benzol löslich sind, sodass man nur schwierig entscheiden kann, ob direkte oder indirekte Salzbildung vorliegt. So werden z. B. die meisten Nitramine durch Trimethylamin weder aus Äther noch aus Benzollösung gefällt; nur Nitrourethan und Phenylnitramin geben in diesen Lösungen Fällungen: so giebt Nitrosophenylhydroxylamin zwar in Äther, nicht aber in Chloroform oder Benzol eine Fällung des Ammonsalzes, weil sich letzteres in diesen beiden Flüssigkeiten sehr leicht löst.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Edmund Dollfus, Sohn des Fabrikanten Edmund Dollfus und dessen Ehefrau Emilie, geb. Melchert, bin geboren am 25. Februar 1876 zu Chemnitz und gehöre der evangelisch. lutherischen Konfession an.

Ich besuchte das humanistische Gymnasium und die höhere Handelslehranstalt zu Chemnitz und dann die Chemische Abteilung der Königl. Sächsischen höheren Gewerbschule in Chemnitz. Nach Absolvierung derselben liess ich mich im Wintersemester 1898 an der Universität Würzburg immatrikulieren, woselbst ich unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. Hantzsch gearbeitet und vom Wintersemester 1900 bis Ende Sommersemester 1901 die Stelle eines Unterrichts-Assistenten bekleidet habe.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. die Praktika der Herren Professoren Dr. Hantzsch, Dr. Röntgen, Dr. Beckenkamp, Dr. Medicus, Dr. Tafel, Dr. Wislicenus, Dr. Schell, Dr. Regel, sowie der Herren Dozenten Dr. Reitzenstein und Dr. Ley.

Allen meinen sehr verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.